

PRODUCTION OF CHEMISORPTION FILM, AND CHEMISORPTION FLUID USED THEREFOR

Patent number: JP8337654
Publication date: 1996-12-24
Inventor: OGAWA KAZUFUMI
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- international: C08G77/08; B01J19/00; B05D7/24; C08G77/24; C09D183/08
- european:
Application number: JP19950147851 19950614
Priority number(s): JP19950147851 19950614

Also published as:

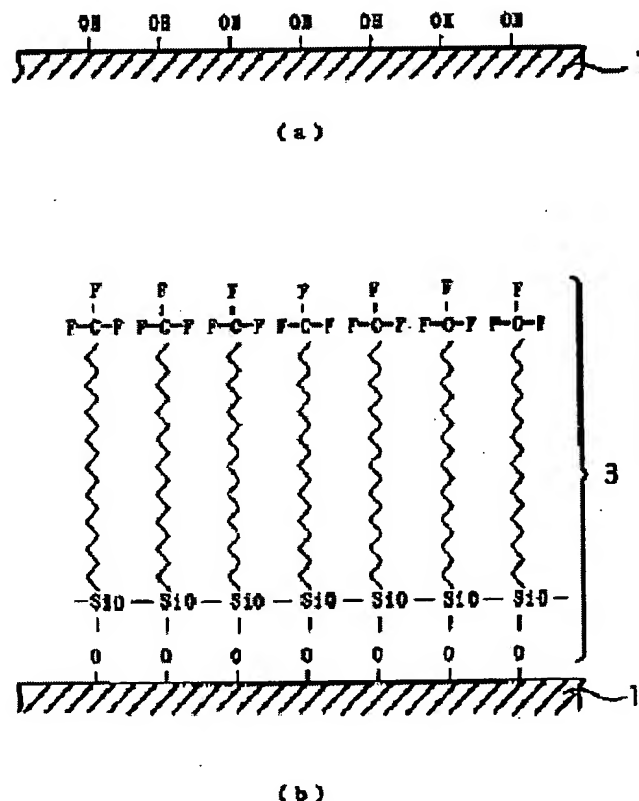
EP0748658 (A2)
US5849369 (A1)
EP0748658 (A3)
EP0748658 (B1)
CA2179120 (C)

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8337654

PURPOSE: To obtain a chemisorption method whereby a chemisorption film is produced at a practically enough reaction rate without generating noxious hydrochloric acid gas by bringing a soln. contg. an alkoxysilane surfactant, a nonaq. solvent having no active hydrogen atom, and a silanol condensation catalyst into contact with the surface of a substrate to form a chemisorption film covalently bonded to the surface through siloxane bonds. **CONSTITUTION:** A water- and oil-repellent monomolecular chemisorption film 3 having a thickness of about 1.5nm and covalently bonded to the surface of a blue plate glass 1 is formed by immersing the glass in a chemisorption fluid comprising 5wt.% CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OCH₃)₃ as an alkoxysilane surfactant, 0.1wt.% di-n-butyltin diacetate as a silanol condensation catalyst, and 94.9wt.% n-decane as a nonaq. solvent having no active hydrogen atom in a dry atmosphere, taking the glass out of the fluid, washing it well with chloroform, and reacting it with water in the air.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of corresponding document: EP0748658

This invention relates to a method for manufacturing a chemically adsorbed film on the surface of a substrate comprising active hydrogens via siloxane bonding and a chemically adsorbent solution for using therefor. More particularly, this invention relates to a method for manufacturing a chemically adsorbed film using an alkoxysilane

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the chemisorption film characterized by forming the chemisorption film which the mixed solution which includes at least an alkoxysilane system surfactant, the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst in the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen was contacted on said base material front face, and carried out covalent bond to said base material front face through siloxane association.

[Claim 2] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen at least An alkoxysilane system surfactant, By contacting a mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst on said base material front face, making said base material front face carry out covalent bond of said surfactant molecule through siloxane association, and subsequently washing with the solvent of a non-drainage system The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 1 which forms in a base material front face the coat of the shape of a monomolecular film which consists of said surfactant molecule which carried out covalent bond through siloxane association.

[Claim 3] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen at least An alkoxysilane system surfactant, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst After making said base material front face contact, making said base material front face carry out covalent bond of said surfactant through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system, by making it react with water The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 1 which forms in a base material front face the coat of the shape of polymer film which carried out covalent bond through siloxane association.

[Claim 4] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen Hexa alkoxy disiloxane, At least one silane system surfactant chosen from OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and tetra-alkoxysilane, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst Said base material front face is made to contact, and the inner layer film which consists of siloxane system chemisorption film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in said base material front face. Subsequently The 2nd alkoxysilane system surfactant, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst The manufacture approach of the chemisorption film characterized by making the inner layer film on said front face of a base material contact, and forming in said inner layer film front face the outer envelope which consists of said chemisorption film of the 2nd alkoxysilane system surfactant molecule which carried out covalent bond through siloxane association.

[Claim 5] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen Hexa alkoxy disiloxane, At least one silane system surfactant chosen from OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and tetra-alkoxysilane, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst Make said base material front face contact, and said base material front face is made to carry out covalent bond of said silane system surfactant molecule through siloxane association. The siloxane system inner layer film of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in a base material front face by washing with the solvent of a non-drainage system. Subsequently Next, the 2nd alkoxysilane system surfactant, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst is contacted on the inner layer film on said front face of a base material. Covalent bond of said 2nd alkoxysilane system surfactant molecule is carried out through siloxane association. Next, the manufacture approach of the chemisorption film according to claim 4 which forms in said base material front face the outer envelope of said 2nd alkoxysilane system surfactant molecule of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association by washing with the solvent of a non-drainage system.

[Claim 6] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing

active hydrogen Hexa alkoxy disiloxane, At least one silane system surfactant chosen from OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and tetra-alkoxysilane, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen and a silanol condensation catalyst is contacted on said base material front face. Said base material front face is made to carry out covalent bond of said silane system surfactant molecule through siloxane association. The siloxane system inner layer film of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in a base material front face by washing with the solvent of a non-drainage system. Subsequently Next, the 2nd alkoxy silane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen and a silanol condensation catalyst is contacted on said base material front face. By making the alkoxy group of the 2nd alkoxy silane system surfactant which remained in the front face react with water, after making said base material front face carry out covalent bond of said surfactant molecule through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 4 which forms in a base material front face the outer envelope which consists of chemisorption film of said 2nd alkoxy silane system surfactant molecule of the shape of polymer film which carried out covalent bond through siloxane association.

[Claim 7] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen Hexa alkoxy disiloxane, At least one silane system surfactant chosen from OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and a tetra-alkoxysilane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen, and a silanol condensation catalyst By making the alkoxy group of the surfactant molecule which remained in the front face react with water, after making said base material front face contact, making said base material front face carry out covalent bond of said silane system surfactant through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system The polysiloxane system inner layer film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in a base material front face. Subsequently The 2nd alkoxy silane system surfactant, Contact a mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen, and a silanol condensation catalyst on the inner layer film on said front face of a base material, and covalent bond of said 2nd alkoxy silane system surfactant molecule is carried out through siloxane association. Subsequently, the manufacture approach of the chemisorption film according to claim 4 which forms in said base material front face the outer envelope of said 2nd alkoxy silane system surfactant molecule of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association by washing with the solvent of a non-drainage system.

[Claim 8] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen Hexa alkoxy disiloxane, At least one silane system surfactant chosen from OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and a tetra-alkoxysilane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen and a silanol condensation catalyst is contacted on said base material front face. By making the alkoxy group of the surfactant molecule which remained in the front face react with water, after making said base material front face carry out covalent bond of said silane system surfactant molecule through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system The polysiloxane system inner layer film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in a base material front face. Subsequently The 2nd alkoxy silane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen and a silanol condensation catalyst is contacted on the inner layer film on said front face of a base material. By making the alkoxy group of the 2nd alkoxy silane surfactant molecule which remained in the front face react with water, after carrying out covalent bond of said surfactant molecule through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 4 which forms in the inner layer film front face on the front face of a base material the outer envelope which consists of chemisorption film of said 2nd alkoxy silane system surfactant molecule of the shape of polymer film which carried out covalent bond through siloxane association.

[Claim 9] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen Hexa alkoxy disiloxane, At least one silane system surfactant chosen from OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and tetra-alkoxysilane, The manufacture approach of the chemisorption film characterized by forming the siloxane system chemisorption film which the mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst was contacted on said base material front face, and carried out covalent bond to said base material front face through siloxane association.

[Claim 10] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen Hexa alkoxy disiloxane, At least one silane system surfactant chosen from OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and tetra-alkoxysilane, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst Make said base material front face contact, and said base material front face is made to carry out covalent bond of said silane system surfactant molecule through siloxane association. Next, the manufacture approach of the chemisorption film

according to claim 9 characterized by forming in a base material front face the siloxane system film of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association by washing with the solvent of a non-drainage system.

[Claim 11] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen Hexa alkoxy disiloxane, At least one silane system surfactant chosen from OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and a tetra-alkoxysilane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen, and a silanol condensation catalyst By making the alkoxy group of the surfactant molecule which remained in the front face react with water, after making said base material front face contact, making said base material front face carry out covalent bond of said silane system surfactant through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 9 characterized by forming in a base material front face the polysiloxane system film which carried out covalent bond through siloxane association.

[Claim 12] The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 1 to 11 that a silanol condensation catalyst is at least one matter chosen from a carboxylic-acid metal salt, a carboxylate metal salt, a carboxylic-acid metal salt polymer, a carboxylic-acid metal salt chelate, titanate, and titanate chelates.

[Claim 13] A silanol condensation catalyst The 1st tin of an acetic acid, a dibutyl tin JIRAU rate, dibutyl tin JIOKUTETO, Dibutyl tin diacetate, a dioctyl tin JIRAU rate, dioctyl tin JIOKUTETO, Dioctyl tin diacetate, JIOKUTAN **** 1 tin, naphthenic-acid lead, naphthenic-acid cobalt, 2-ethyl hexene iron oxide, a dioctyl tin BISUOKU dust thioglycolic acid ester salt, A dioctyl tin maleate salt, a dibutyl tin maleate polymer, A dimethyl tin mercaptopropionic acid salt polymer, dibutyl tin bis-acetyl acetate, The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 1 to 12 which is at least one chosen from dioctyl tin bis-acetyl laurate, tetrabutyl titanate, tetra-nonyl titanate, and screw (acetyl acetonyl) G propyl titanate.

[Claim 14] The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 1 to 13 that an alkoxysilane surfactant contains a carbon fluoride radical.

[Claim 15] the alkoxysilane surfactant containing a carbon fluoride radical $\text{---CF}_3\text{---}(\text{CF}_2)_n\text{---}(\text{R})_m\text{---SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ ($n \text{ --- } 0 \text{ or an integer ---}$) The substituent in which R contains an alkylene group, a vinylene radical, an ethynylene group, an arylene radical, silicon, or an oxygen atom, 0 or 1, and X m H, an alkyl group, an alkoxyl group, a fluorine-containing alkyl group, or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, A is an alkyl group and p is 0, 1, 2, or $\text{CF}_3\text{COO---}(\text{CH}_2)_w\text{---SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ (it is here). For an integer and X, w is the manufacture approach of the chemisorption film according to claim 14 which is the matter by which H, an alkyl group, an alkoxyl group, a fluorine-containing alkyl group or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, and A are expressed with an alkyl group, and p is expressed with 0, 1, or 2.

[Claim 16] The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 1 to 15 that a base material is at least one chosen from a metal, the ceramics, glass, plastics, paper, fiber, and leather.

[Claim 17] The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 16 that plastics or fiber processes and hydrophilic-property-izes a front face in the plasma or corona ambient atmosphere containing oxygen beforehand.

[Claim 18] The manufacture approach of the chemisorption film according to claim 1 to 17 that the solvent of a non-drainage system is the hydrocarbon system solvent or carbon fluoride system solvent which does not contain water.

[Claim 19] Chemisorption liquid which is a mixed solution which includes at least an alkoxysilane system surfactant, the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst.

[Claim 20] Chemisorption liquid according to claim 19 whose silanol condensation catalyst is at least one matter chosen from a carboxylic-acid metal salt, a carboxylate metal salt, a carboxylic-acid metal salt polymer, a carboxylic-acid metal salt chelate, titanate, and titanate chelates.

[Claim 21] A silanol condensation catalyst The 1st tin of an acetic acid, a dibutyl tin JIRAU rate, dibutyl tin JIOKUTETO, Dibutyl tin diacetate, a dioctyl tin JIRAU rate, dioctyl tin JIOKUTETO, Dioctyl tin diacetate, JIOKUTAN **** 1 tin, naphthenic-acid lead, naphthenic-acid cobalt, 2-ethyl hexene iron oxide, a dioctyl tin BISUOKU dust thioglycolic acid ester salt, A dioctyl tin maleate salt, a dibutyl tin maleate polymer, A dimethyl tin mercaptopropionic acid salt polymer, dibutyl tin bis-acetyl acetate, Chemisorption liquid according to claim 19 which is at least one chosen from dioctyl tin bis-acetyl laurate, tetrabutyl titanate, tetra-nonyl titanate, and screw (acetyl acetonyl) G propyl titanate.

[Claim 22] Chemisorption liquid according to claim 19, 20, or 21 with which an alkoxysilane surfactant contains a carbon fluoride radical.

[Claim 23] the alkoxysilane surfactant containing a carbon fluoride radical $\text{---CF}_3\text{---}(\text{CF}_2)_n\text{---}(\text{R})_m\text{---SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ ($n \text{ --- } 0 \text{ or an integer ---}$) The substituent in which R contains an alkylene group, a vinylene radical, an ethynylene group, an arylene radical, silicon, or an oxygen atom, 0 or 1, and X m H, an alkyl group, an alkoxyl group, a fluorine-containing alkyl group, or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, A is an alkyl group and p is 0, 1, 2, or $\text{CF}_3\text{COO---}(\text{CH}_2)_w\text{---SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ (it is here). For an integer and X, w is chemisorption liquid according to claim 22 which is the matter by which H, an alkyl group, an alkoxyl group, a fluorine-containing alkyl

group or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, and A are expressed with an alkyl group, and p is expressed with 0, 1, or 2.

[Claim 24] Chemisorption liquid according to claim 19 to 23 whose solvent of a non-drainage system is the hydrocarbon system solvent or carbon fluoride system solvent which does not contain water.

[Claim 25] Chemisorption liquid used for the manufacture approach of the chemisorption film according to claim 1 or 19 that the moisture regain of a mixed solution is 10 ppm or less, and this.

[Claim 26] Chemisorption liquid which the abundance of an alkoxysilane system surfactant uses for the manufacture approach of the chemisorption film according to claim 1 or 19 and this which are the range whose abundance of the nonaqueous solvent with which the abundance of 0.1 – 30 % of the weight and a silanol condensation catalyst does not contain active hydrogen 0.0001 to 7.5% of the weight is 62.5 – 99.8999 % of the weight when a mixed solution is made into 100 % of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the chemisorption liquid used for the manufacture approach and this which form the chemisorption film in a front face through siloxane association on the front face of the base material containing active hydrogen. It is related with the chemisorption liquid used for the manufacture approach of the chemisorption film using an alkoxysilane system surfactant, a nonaqueous solvent, and a silanol condensation catalyst, and this in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is requested in the field with various reforming [for the purpose of the front face of base materials, such as plastics, a metal, ceramics, fiber, wood, concrete, and a painted surface,].

[0003] In order to give the approach and antifouling property which coat polyvinyl alcohol in order to give the approach and hydrophilic property which coat a wax in order to give the approach and lubricity which will coat a fluorine-containing silane coupling agent etc. as an approach of reforming the front face of a macromolecule in order to give water repellence and oil repellency, for example if a macromolecule is raised as an example, generally the coating approaches, such as the approach of coating the suspension of a fluorocarbon system polymer, are learned well.

[0004] However, the coating film obtained by the conventional approach had the technical problem that the coating film will exfoliate from a base and the surface treatment effectiveness will be lost, when it was weak, and the front face was wiped or the bonding strength with the base containing a macromolecule repeated washing by water with cloth. Moreover, since the molecule had turned to the random direction, the conventional coating film had the technical problem that the coating film had many pinholes and sufficient property was not demonstrated. Further for example, by the coating film of a fluorocarbon system polymer, there was also a technical problem that it could not be used since it is lacking in transparency in the transparent plastic optical material as which transparency is required strongly.

[0005] Then, two or more proposals of the manufacture approach of a chemisorption monomolecular film that peeling resistance is high and the thickness of nanometer order, i.e., transparency, spoils neither the gloss on the front face of a base material nor the transparency of a base material highly by the pinhole free-lancer are made by this invention persons (JP,4-132637,A, JP,4-221630,A, JP,4-367721,A, etc.).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the manufacture approach of the conventional chemisorption monomolecular film formed the coat at the demineralization acid reaction of the surfactant of a chlorosilane system, and the active hydrogen on the front face of a base material, it had the very large problem that hydrochloric acid gas harmful at the time of film manufacture was generated. Moreover, although the attempt of carrying out the dealcoholization reaction of the alkoxysilane surfactant, and forming a molecular film also occurred, there was a problem that a reaction rate could not perform film formation easily late. Moreover, although use of a dealcoholization catalyst is also considered, there is a problem of a surfactant constructing a bridge itself with the moisture in air, and deactivating, only by a dealcoholization catalyst adding. That is, when water comes to be contained in a finishing agent, before reacting with a base material front face, a surfactant constructs a bridge itself, and there is a problem that the reaction in the solid-liquid interface on the front face of a base material is checked, and the chemisorption film becomes impossible easily.

[0007] Hydrochloric acid gas harmful at the time of film manufacture is not generated, but this invention also aims a reaction rate at offering the chemisorption liquid which comes out of enough practical and which is used for the manufacture approach of a certain chemisorption film, and this in order to solve the technical problem of said conventional technique.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said purpose, the manufacture approach of the chemisorption film of this invention is characterized by forming the chemisorption film which the mixed solution which includes at least an alkoxysilane system surfactant, the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and

a silanol condensation catalyst was contacted on said base material front face, and carried out covalent bond to said base material front face through siloxane association in the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen.

[0009] Moreover, it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. The nonaqueous solvent which does not contain an alkoxysilane system surfactant and active hydrogen at least, By contacting a mixed solution including a silanol condensation catalyst on said base material front face, making said base material front face carry out covalent bond of said surfactant molecule through siloxane association, and subsequently washing with the solvent of a non-drainage system The coat of the shape of a monomolecular film which consists of said surfactant molecule which carried out covalent bond through siloxane association can also be formed in a base material front face. If it is made this appearance, the coat of the shape of a monomolecular film which consists of a surfactant which carried out covalent bond through siloxane association can be efficiently formed in a base material front face.

[0010] Moreover, it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. The nonaqueous solvent which does not contain an alkoxysilane system surfactant and active hydrogen at least, After contacting a mixed solution including a silanol condensation catalyst on said base material front face, making said base material front face carry out covalent bond of said surfactant through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system, by making it react with water The coat of the shape of polymer film which carried out covalent bond through siloxane association can also be formed in a base material front face. If it is made this appearance, the coat of the shape of polymer film which consists of a surfactant which carried out covalent bond through siloxane association can be efficiently formed in a base material front face.

[0011] Moreover, it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. At least one silane system surfactant chosen from hexa alkoxy disiloxane, OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and tetra-alkoxysilane, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst Said base material front face is made to contact, and the inner layer film which consists of siloxane system chemisorption film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in said base material front face. Subsequently The 2nd alkoxysilane system surfactant, The outer envelope which consists of said chemisorption film of the 2nd alkoxysilane system surfactant molecule which the mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst was contacted on the inner layer film on said front face of a base material, and carried out covalent bond to said inner layer film front face through siloxane association can be formed and *(ed). If it is made this appearance, the chemisorption monomolecular-film-like siloxane system inner layer film and the chemisorption film of the two-layer structure containing the outer envelope made with said 2nd chemisorption monomolecular-film-like alkoxysilane system surfactant can be manufactured efficiently.

[0012] Moreover, the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen is faced. At least one silane system surfactant chosen from hexa alkoxy disiloxane, OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and tetra-alkoxysilane, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst Make said base material front face contact, and said base material front face is made to carry out covalent bond of said silane system surfactant molecule through siloxane association. The siloxane system inner layer film of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in a base material front face by washing with the solvent of a non-drainage system. Subsequently Next, the 2nd alkoxysilane system surfactant, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst is contacted on the inner layer film on said front face of a base material. Covalent bond of said 2nd alkoxysilane system surfactant molecule is carried out through siloxane association. Next, the outer envelope of said 2nd alkoxysilane system surfactant molecule of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association can also be formed in said base material front face by washing with the solvent of a non-drainage system. If it is made this appearance, the chemisorption monomolecular-film-like siloxane system inner layer film and the chemisorption film of the two-layer structure containing the outer envelope made with said 2nd chemisorption monomolecular-film-like alkoxysilane system surfactant can be manufactured efficiently.

[0013] Moreover, it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. At least one silane system surfactant chosen from hexa alkoxy disiloxane, OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and tetra-alkoxysilane, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen and a silanol condensation catalyst is contacted on said base material front face. Said base material front face is made to carry out covalent bond of said silane system surfactant molecule through siloxane association. The siloxane system inner layer film of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in a

base material front face by washing with the solvent of a non-drainage system. Subsequently Next, the 2nd alkoxy silane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen and a silanol condensation catalyst is contacted on said base material front face. By making the alkoxy group of the 2nd alkoxy silane system surfactant which remained in the front face react with water, after making said base material front face carry out covalent bond of said surfactant molecule through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system It is desirable to form in a base material front face the outer envelope which consists of chemisorption film of said 2nd alkoxy silane system surfactant molecule of the shape of polymer film which carried out covalent bond through siloxane association. If it is made this appearance, the chemisorption film of the two-layer structure containing the outer envelope which consists of chemisorption monomolecular-film-like siloxane system inner layer film and chemisorption film made with said 2nd polymer film-like alkoxy silane system surfactant can be manufactured efficiently.

[0014] Moreover, it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. At least one silane system surfactant chosen from hexa alkoxy disiloxane, OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxy silane, and a tetra-alkoxy silane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen, and a silanol condensation catalyst By making the alkoxy group of the surfactant molecule which remained in the front face react with water, after making said base material front face contact, making said base material front face carry out covalent bond of said silane system surfactant through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system The polysiloxane system inner layer film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in a base material front face. Subsequently The 2nd alkoxy silane system surfactant, Contact a mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen, and a silanol condensation catalyst on the inner layer film on said front face of a base material, and covalent bond of said 2nd alkoxy silane system surfactant molecule is carried out through siloxane association. Subsequently, the outer envelope of said 2nd alkoxy silane system surfactant molecule of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association can also be formed in said base material front face by washing with the solvent of a non-drainage system. If it is made this appearance, the polysiloxane system inner layer film and the chemisorption film of the two-layer structure containing the outer envelope made with said 2nd chemisorption monomolecular-film-like alkoxy silane system surfactant can be manufactured efficiently.

[0015] Moreover, it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. At least one silane system surfactant chosen from hexa alkoxy disiloxane, OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxy silane, and a tetra-alkoxy silane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen and a silanol condensation catalyst is contacted on said base material front face. By making the alkoxy group of the surfactant molecule which remained in the front face react with water, after making said base material front face carry out covalent bond of said silane system surfactant molecule through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system The polysiloxane system inner layer film which carried out covalent bond through siloxane association is formed in a base material front face. Subsequently The 2nd alkoxy silane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen and a silanol condensation catalyst is contacted on the inner layer film on said front face of a base material. By making the alkoxy group of the 2nd alkoxy silane surfactant molecule which remained in the front face react with water, after carrying out covalent bond of said surfactant molecule through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system The outer envelope which consists of chemisorption film of said 2nd alkoxy silane system surfactant molecule of the shape of polymer film which carried out covalent bond through siloxane association can also be formed in the inner layer film front face on the front face of a base material. If it is made this appearance, the polysiloxane system inner layer film and the chemisorption film of the two-layer structure containing the outer envelope made with said 2nd polymer-like alkoxy silane system surfactant can be manufactured efficiently.

[0016] Moreover, it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. At least one silane system surfactant chosen from hexa alkoxy disiloxane, OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxy silane, and tetra-alkoxy silane, The siloxane system chemisorption film which the mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst was contacted on said base material front face, and carried out covalent bond to said base material front face through siloxane association can also be formed. If it is made this appearance, the siloxane system molecular film excellent in the hydrophilic property can be formed efficiently.

[0017] Moreover, it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. At least one silane system surfactant chosen from hexa alkoxy disiloxane, OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxy silane, and tetra-alkoxy silane, A mixed solution including the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst Make said base material front face contact, and said base material front face is made to carry out covalent bond of said silane system surfactant molecule through siloxane association. Next, the siloxane system film of the shape of a

chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through siloxane association can also be formed in a base material front face by washing with the solvent of a non-drainage system. If it is made this appearance, the siloxane system monomolecular film excellent in the hydrophilic property can be formed efficiently.

[0018] Moreover, it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. At least one silane system surfactant chosen from hexa alkoxy disiloxane, OKUTA alkoxy trisiloxane, a dialkoxy silane, trialkoxysilane, and a tetra-alkoxysilane system surfactant, A mixed solution including a nonaqueous solvent without active hydrogen, and a silanol condensation catalyst By making the alkoxy group of the surfactant molecule which remained in the front face react with water, after making said base material front face contact, making said base material front face carry out covalent bond of said silane system surfactant through siloxane association and evaporating the solvent of said non-drainage system The polysiloxane system film which carried out covalent bond through siloxane association can also be formed in a base material front face. If it is made this appearance, the polysiloxane system film excellent in the hydrophilic property can be formed efficiently.

[0019] In said approach, it is desirable that a silanol condensation catalyst is at least one matter chosen from a carboxylic-acid metal salt, a carboxylate metal salt, a carboxylic-acid metal salt polymer, a carboxylic-acid metal salt chelate, titanate, and titanate chelates. It is because catalytic activity is high. As a silanol condensation catalyst, for example The 1st tin of an acetic acid, a dibutyl tin JIRAU rate, Dibutyl tin JIOKUTETO, dibutyl tin diacetate, a dioctyl tin JIRAU rate, Dioctyl tin JIOKUTETO, dioctyl tin diacetate, JIOKUTAN **** 1 tin, Naphthenic-acid lead, naphthenic-acid cobalt, 2-ethyl hexene iron oxide, a dioctyl tin BISUOKU dust thioglycolic acid ester salt, A dioctyl tin maleate salt, a dibutyl tin maleate polymer, A dimethyl tin mercaptopropionic acid salt polymer, dibutyl tin bis-acetyl acetate, At least one chosen from dioctyl tin bis-acetyl laurate, tetrabutyl titanate, tetra-nonyl titanate, and screw (acetyl acetonyl) G propyl titanate can be used.

[0020] Moreover, in said approach, it is desirable that an alkoxysilane surfactant contains a carbon fluoride radical. It is because it excels in hydrofuge, oil-repellent, and antifouling property when this is used for the 2nd film (outer envelope). As an alkoxysilane surfactant containing a carbon fluoride radical for example, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-(R)}_m\text{-SiXp(OA)}_3\text{-p}$ ($n = 0$ or an integer \rightarrow) The substituent in which R contains an alkylene group, a vinylene radical, an ethynylene group, an arylene radical, silicon, or an oxygen atom, 0 or 1, and X m H, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine-containing alkyl group, or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, A is an alkyl group and p is 0, 1, 2, or $\text{CF}_3\text{COO-(CH}_2\text{)}_w\text{-SiXp(OA)}_3\text{-p}$ (it is here). In w, an integer and X can use the matter by which H, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine-containing alkyl group or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, and A are expressed with an alkyl group, and p is expressed with 0, 1, or 2.

[0021] Moreover, a base material can apply said approach to many kinds, such as a metal, the ceramics, glass, plastics, paper, fiber, and leather, of ingredients one. If the front face is beforehand processed and hydrophilic-property-ized in the plasma or corona ambient atmosphere containing oxygen when a base material is plastics or a synthetic fiber, a molecule is fixable by high concentration with covalent bond.

[0022] Moreover, in said approach, it is desirable that the solvent of a non-drainage system is the hydrocarbon system solvent or carbon fluoride system solvent which does not contain water. Toxicity tends to treat especially a carbon fluoride system solvent low.

[0023] Next, the chemisorption liquid of this invention consists of a mixed solution which includes at least an alkoxysilane system surfactant, the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst. The component of arbitration may be added as long as it does not have effect which checks a reaction, of course.

[0024] It is desirable that at least one matter chosen from a carboxylic-acid metal salt, a carboxylate metal salt, a carboxylic-acid metal salt polymer, a carboxylic-acid metal salt chelate, titanate, and titanate chelates is included as a silanol condensation catalyst of said chemisorption liquid. As an example of said silanol condensation catalyst, the 1st tin of an acetic acid, a dibutyl tin JIRAU rate, Dibutyl tin JIOKUTETO, dibutyl tin diacetate, a dioctyl tin JIRAU rate, Dioctyl tin JIOKUTETO, dioctyl tin diacetate, JIOKUTAN **** 1 tin, Naphthenic-acid lead, naphthenic-acid cobalt, 2-ethyl hexene iron oxide, a dioctyl tin BISUOKU dust thioglycolic acid ester salt, A dioctyl tin maleate salt, a dibutyl tin maleate polymer, A dimethyl tin mercaptopropionic acid salt polymer, dibutyl tin bis-acetyl acetate, dioctyl tin bis-acetyl laurate, tetrabutyl titanate, tetra-nonyl titanate, screw (acetyl acetonyl) G propyl titanate, etc. can be mentioned.

[0025] Moreover, it is desirable to use the alkoxysilane surfactant containing a carbon fluoride radical as an alkoxysilane surfactant of said chemisorption liquid. As an alkoxysilane surfactant containing this carbon fluoride radical $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-(R)}_m\text{-SiXp(OA)}_3\text{-p}$ ($n = 0$ or an integer \rightarrow) The substituent in which R contains an alkylene group, a vinylene radical, an ethynylene group, an arylene radical, silicon, or an oxygen atom, 0 or 1, and X m H, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine-containing alkyl group, or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, A is an alkyl group and p is 0, 1, 2, or $\text{CF}_3\text{COO-(CH}_2\text{)}_w\text{-SiXp(OA)}_3\text{-p}$ (it is here). In w, an integer and X can mention the matter by which H, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine-containing alkyl

group or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, and A are expressed with an alkyl group, and p is expressed with 0, 1, or 2.

[0026] Moreover, as a solvent of the non-drainage system of said chemisorption liquid, the hydrocarbon system solvent or carbon fluoride system solvent which does not contain water can be used. In said approach and adsorption liquid, it is desirable that the moisture regain of a mixed solution is 10 ppm or less. It is for maintaining an alkoxysilane surfactant and a silanol condensation catalyst at stability, and keeping pot life long.

[0027] Moreover, in said approach and adsorption liquid, when a mixed solution is made into 100 % of the weight, it is desirable that the abundance of an alkoxysilane system surfactant is [the abundance of 0.1 – 30 % of the weight and a silanol condensation catalyst] the range whose abundance of the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen 0.0001 to 7.5% of the weight (it is 0.1 – 25 % of the weight to said surfactant) is 62.5 – 99.8999 % of the weight.

[0028]

[Function] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen according to the approach of said this invention The nonaqueous solvent which does not contain an alkoxysilane system surfactant and active hydrogen at least, By forming the chemisorption film which the mixed solution including a silanol condensation catalyst was contacted on said base material front face, and carried out covalent bond to said base material front face through siloxane association, hydrochloric acid gas harmful at the time of film manufacture is not generated, but a reaction rate also comes out enough practical and the manufacture approach of a certain chemisorption film can be realized.

[0029] Moreover, according to the chemisorption liquid of said this invention, the manufacture approach of the chemisorption film can be provided with useful chemisorption liquid. Furthermore, according to the desirable configuration of this invention approach of processing a base material front face beforehand before the reaction process which forms the chemisorption film by hexa alkoxy disiloxane, OKUTA alkoxy trisiloxane, the dialkoxy silane, trialkoxysilane, or tetra-alkoxysilane, there is an operation which can give silanol association to high density on the surface of a base material.

[0030] when a carboxylic-acid metal salt, a carboxylate metal salt, a carboxylic-acid metal salt polymer, a carboxylic-acid metal salt chelate, titanate, or titanate chelates are used as a silanol condensation catalyst in said configuration, compared with the case where an acid catalyst is used, it is markedly alike, and a reaction controllability is good further again.

[0031] Moreover, if a carbon fluoride radical is included in an alkoxysilane surfactant, the water-repellent oil repellency of the formed coat can be improved. as the alkoxysilane surfactant which contains a carbon fluoride radical especially — $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{R})_m-\text{SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ ($n = 0$ or an integer —) The substituent in which R contains an alkyl group, a vinyl group, an ethynyl group, an aryl group, silicon, or an oxygen atom, 0 or 1, and X m H, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine-containing alkyl group, or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, A is an alkyl group and p is 0, 1, 2, or $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_w-\text{SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ (it is here). w can manufacture the higher-density chemisorption film, if an integer and X use the matter by which H, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine-containing alkyl group or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, and A are expressed with an alkyl group, and p is expressed with 0, 1, or 2.

[0032] There is an operation which can manufacture the high-density chemisorption film without spoiling catalytic activity from using the hydrocarbon system solvent or carbon fluoride system solvent which does not contain water as a solvent of a non-drainage system further again. Especially the solvent of a carbon fluoride system is convenient in case a vapor rate creates the polymer film quickly, since the specific heat is small.

[0033] Furthermore, according to the desirable configuration of this invention approach that a base material processes and hydrophilic-property-izes a front face in the plasma or corona ambient atmosphere containing oxygen beforehand on a front face like plastics or a synthetic fiber when there are few contents of active hydrogen, with a conventional method, it becomes possible to form the highly efficient nature chemisorption film of this invention approach suitable also for the front face of the comparatively difficult high molecular compound.

[0034]

[Example] Hereafter, this invention is explained still more concretely using an example. First, this invention is widely applicable to the following applications.

- The example of a base material; it is applicable to the ingredient with which a base material consists of a metal, the ceramics, glass or plastics, wood, and a stone. The front face may be painted in the coatings etc.
- The example of a cutter : a kitchen knife, scissors, a knife, a cutter, a graver, a razor, hair clipper, a saw, a sawanna, a flea, a drill, omasum through, a cutting tool, the cutting edge of a drill, the cutting edge of a mixer, the cutting edge of a juicer, the cutting edge of a flour mill, the cutting edge of a lawn mower, punch, pushing out, the cutting edge of a stapler, the cutting edge of a can opener, or Metz for an operation.
- The example of a needle : the needle for acupuncture, a sewing needle, a needle, a tatami needle, a hypodermic needle, the needle for an operation, a safety pin, etc.

(d) The example of ceramics : the product containing the product made from pottery, glass, the product made from the ceramics, or an enamel etc. For example, health pottery (for example, a toilet bowl, a lavatory, a bath, etc.), tableware for example, a teacup, a pan, a bowl, a teacup, a cup, a bottle, and a percolator container — vases, such as etc., a basin, a flowerpot, and one flower — putting — and tanks (culture — service water — a tub —), such as a pan, a earthenware mortar, and a cup A chemistry apparatus (a beaker, a reaction container, a test tube, a flask, a petri dish, a cooling pipe, a rabble, a stirrer, a mortar, a bat, syringe) and tiles, such as a tank for appreciation, a tile, the tableware made from an enamel, the lavatory made from an enamel, the pan made from an enamel.

(e) The example of a mirror : a hand mirror, a full-length mirror mirror, the mirror for bathrooms, the mirror for washrooms, the mirror for automobiles (a reflector glass, rearview mirror), a half mirror, the mirror for show windows, the mirror of the goods counter of a department store, etc.

(f) example [of the member for shaping]: — press forming — public funds — a mold and cast molding — public funds — a mold and injection molding — public funds — a mold and transfer molding — public funds — a mold and a vacuum forming — public funds — a mold, an entrainment molding die, the die for extrusion molding, and the object for inflation molding — a mouthpiece and the object for fiber spinning — a mouthpiece, the roll for calendering, etc.

(g) The example of accessories : a clock, a jewel, a pearl, sapphire, a ruby, emerald, a garnet, a cat's-eye, a diamond, a topaz, a blood stone, an aquamarine, Saad Knicks, a turquoise, a pebble, a marble, amethyst, a cameo, an opal, Xtal, glass, a ring a bracelet, a brooch a tiepin, an earring, a necklace, a noble-metals ornament product, platinum, gold, silver, copper, aluminum, titanium, tin or those alloys, the product made from stainless steel, a glasses frame, etc.

(h) The example of the mold for food shaping : the mold for cake baking, the mold for Cookie baking, the mold for pan baking, the mold for chocolate shaping, the mold for jelly shaping, the mold for ice cream shaping, an oven pan, an ice tray, etc.

(i) — example [of cookware]: — a pan, an iron pot, a kettle, a pot, a frying pan, a hot plate, the network for pottery cooking, an oil thrower, an octopus-dumplings plate, etc.

The example of example:gravure paper [which is paper], water-repellent oil-repellent paper, poster paper, and high-class pamphlet paper etc. resin (k) : (j) Polypropylene, Polyolefines, such as polyethylene, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, A polyamide, polyimide, polyamidoimide, polyester, aramid, Polystyrene, polysulfone, polyether sulphone, a polyphenylene sulfide, Phenol resin, furan resin, a urea resin, an epoxy resin, polyurethane, Silicone resin, ABS plastics, methacrylic resin, acrylic ester resin, The example of the poly [polyacetal and] FENREN oxide electrical home appliances (l): The refrigerator of television, radio, a tape recorder, an audio, CD, and a frozen relation device, a freezer, an air-conditioner, a juicer, a mixer, the wing of a fan, lighting fitting, a dial face, the dryer for Parma, etc.

(m) The example of sporting goods : skiing, a fishing rod, the pole for the pole vault, a boat, a yacht, a jet ski, a surfboard, a golf ball, the ball of boring, a fishing line, a fishing net, a fishing float, etc.

(n) Example applied to vehicle components : (1) ABS plastics : [Lamp cover,] An instrument panel, interior parts, and protector of a motorcycle (2) Cellulosic plastics : [The mark of an automobile,] Handle (3) FRP (fiber strengthening resin): A shell plate bumper and engine enclosure (4) Phenol resin: Brake (5) Polyacetal : [Wiper gear,] A gas bulb and carburetor components (6) Polyamide: Radiator fan (7) Polyarylate : [Direction directions lens,] A gauge-board lens and relay housing (8) Polybutylene terephthalate : [Rear end,] Front fender (9) Poly amino bismaleimide : [Engine components,] A gearbox, a wheel, and suspension drive system (10) methacrylic resin A lamp cover lens, A gauge board, covering, and center mark (11) polypropylene A bumper (12) polyphenylene-oxide:radiator grille, Wheel-cap (13) polyurethane : A bumper, a fender, an instrument panel, Fan (14) unsaturated polyester resin: The example:fountain pen of the body, a fuel tank, heater housing, and gauge-board (o) office supplies, a ball-point, a mechanical pencil, a pencil case, a binder, a desk, a chair, a bookshelf, a rack, a telephone base, a ruler, a draftsman's outfit, etc.

(p) The example of building materials : roofing, outer wall material, interior material. They are ***, a slate tile, galvanized iron (galvanization griddle), etc. as roofing. As outer wall material, they are metallic materials, such as wood (work timber is included), mortar, concrete, ceramic industry system sizing, metal system sizing, brick, a stone, plastic material, and aluminum, etc. As interior material, they are metallic materials, such as wood (work timber is included) and aluminum, plastic material, paper, fiber, etc.

(q) The example of a stone : a granite, a marble, granite, etc. For example, the paving stone of a building, construction material, a work of art, an ornament, a bath, a gravestone, a monument, a gatepost, Ishigaki, and a foot walk etc.

(r) The example of a musical instrument and an audio equipment : audio equipments, such as musical instruments, such as a percussion instrument, a stringed instrument, a keyboard instrument, a woodwind instrument, and a brass instrument, and a microphone, and a loudspeaker etc. Specifically, they are audio equipments, such as musical instruments, such as percussion instruments, such as a drum, cymbal, a violin, a

cello, a guitar, a koto, a piano, a flute, a clarinet, a shakuhachi, and a horn, a stringed instrument, a keyboard instrument, a woodwind instrument, and a brass instrument, and a microphone, a loudspeaker, and an earphone. (s) In addition, the high high withstand voltage nature insulation insulator of the water-repellent oil-repellent antifouling effectiveness, such as a thermos bottle, a vacuum system device, an insulator for power power transmission, or a spark plug, etc.

[0035] Hereafter, this invention is explained to a detail using a concrete example and a mimetic diagram. In addition, especially in the following examples, unless it has indicated, % means weight %.

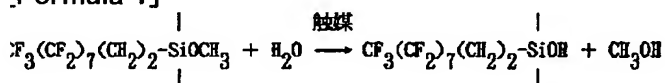
(Example 1) The base material 1 which contains active hydrogen on a front face, for example, a blue plate glass plate, was prepared beforehand, and it rinsed and degreased, after alkali detergent etc. may be used and washing (drawing 1 (a)). $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ which contains a carbon fluoride radical by using said glass plate 1 as an alkoxysilane system surfactant Next, 5%, n-dibutyl tin diacetate which is a carboxylic-acid metal salt as a silanol condensation catalyst 0.1%, It is the room temperature of 25 degrees C (however, if it is below the boiling point of the solvent of a non-drainage system, you may heat.) in the ambient atmosphere (30% or less of relative humidity) which dried n-Deccan in the chemisorption liquid which mixed 94.9% as a nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen. It was immersed for 2 hours. Then, when it was made to react with the moisture in air after it took out from said adsorption liquid and chloroform washed well, 1 stratification of the chemisorption monomolecular film 3 of water-repellent oil repellency of about 1.5nm of thickness which carried out covalent bond to the glass plate front face through direct Si as shown in drawing 1 (b) was able to be carried out.

[0036] Furthermore, the water-repellent oil repellency of the chemisorption monomolecular film formed by doing in this way was evaluated using the contact angle. A result is summarized behind and it is shown in Table 1. By what was processed by the manufacture approach of the chemisorption monomolecular film of an example 1, also after it ground the front face repeatedly 50,000 times and the cloth containing water washed it, hydrofuge and oil repellency hardly deteriorated, but the coat with very high endurance was obtained, so that clearly from Table 1.

[0037] In addition, like this invention, if the catalyst is added in chemisorption liquid, by the interface which adsorption liquid and a glass plate contacted, it will be with the hydroxyl group 2 (drawing 1 (a)) of the moisture which stuck to the alkoxy gardenia fruit run radical (the methyl group was used in this example although SiOR, however R expressed the alkyl group) and glass plate front face of an alkoxysilane surfactant, and a front face, and the reaction shown in the following type (** 1-2) will advance.

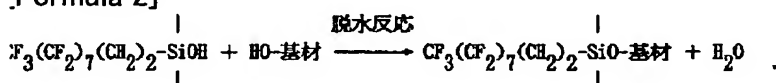
[0038]

[Formula 1]



[0039]

[Formula 2]



[0040] Therefore, by the interface of a glass plate and adsorption liquid, the very thin coat film with which the alkoxysilane surfactant was fixed to the glass plate front face by covalent bond through Si atom at least can be formed by this processing. In addition, in the approach of this invention, this reaction formula shows that water is an important reaction element like [it is ***** and]. That is, if water is contained in chemisorption liquid, before reacting with a base material front face, a surfactant will construct a bridge itself, the reaction in a solid-liquid interface will be checked, and the chemisorption film will become impossible easily. Then, it is necessary to essen the moisture in chemisorption liquid as much as possible. If it can do, 10 ppm or less are desirable. Next, with the solvent of a non-drainage system, if said reaction carries out washing removal of the unreacted chemisorption liquid of the remainder which remains in the glass plate front face in the phase ended nearly completely, only the monomolecular film which consists of an alkoxysilane surfactant molecule fixed to the glass plate front face by covalent bond through Si atom will remain in a base material glass front face, and 1 stratification of the chemisorption monomolecular film 3 can be carried out.

[0041] Moreover, although $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ was used as an alkoxysilane surfactant in the above-mentioned example, it is possible to use the matter generally expressed with $\text{SiX}_p(\text{OA})_{4-p}$ (an alkyl group and p are [X] 0, 1, 2, or 3 for H, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine-containing alkyl group or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, and A). furthermore, for example, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_n\text{-(R)-m-SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ (n -- 0 or an integer --) The substituent in which R contains an alkylene group, a vinylene radical, an ethynylene group, an arylene radical, silicon, or an oxygen atom, Although m can form the more excellent coat of water-repellent oil repellency if the matter by which H, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine-containing alkyl group or the

substituent of a fluorine-containing alkoxy group, and A are expressed with an alkyl group, and p is expressed with 0, 1, or 2 is used, 0 or 1, and X Not the thing limited to this but in addition to this CH₃-(CH₂)^r-SiX_p(OA)_{3-p}, CH₃-(CH₂)^s-O-(CH₂)^t-SiX_p(OA)_{3-p}, CH₃-(CH₂)^u-Si(CH₃)₂-(CH₂)^v-SiX_p(OA)_{3-p}, CF₃COO-(CH₂)^w-SiX_p(OA)_{3-p} (here) the desirable range -- carrying out -- r -- as for 0-12v, 1-25s show [0-12t] 1-25 for 1-20u, as for 1-20w. H, an alkyl group, an alkoxyl group, a fluorine-containing alkyl group or the substituent of a fluorine-containing alkoxy group, and A are an alkyl group, and, as for p, 0, 1, 2, etc. are [X] usable.

[0042] When a more concrete molecule is mentioned, there are the following. CH₃CH₂O (CH₂)₁₅Si (OCH₃)₃, CF₃CH₂O (CH₂)₁₅Si (OCH₃)₃, CH₃ (CH₂)₂Si (CH₃)₂ (CH₂)₁₅Si (OCH₃)₃, CH₃ (CH₂)₆Si (CH₃)₂ (CH₂)₉Si (OCH₃)₃, CH₃COO (CH₂)₁₅Si (OCH₃)₃, CF₃ (CF₂)₅ (CH₂)₂Si (OCH₃)₃, CF₃ (CF₂)₇-C₆H₆-Si (OCH₃)₃, CH₃CH₂O (CH₂)₁₅Si (OC₂H₅)₃, CH₃ (CH₂)₂Si (CH₃)₂ (CH₂)₁₅Si (OC₂H₅)₃, C₆H₆Si (CH₂)₂ (CH₃)₉Si (CH₂)₃ CF₃ (OC₂H₅)₆Si (CH₂)₂ (CH₃)₉Si (CH₂)₃, CH₃COO (OC₂H₅)₁₅Si (CH₂)₃, CF₃COO (OC₂H₅)₁₅Si (CH₂)₃, CF₃COO (OC₂H₅)₁₅Si (CH₂)₃ CF₃ (OCH₃)₉ (CF₂)₂Si (CH₂)₃ CF₃ (OC₂H₅)₇ (CF₂)₂Si (CH₂)₃ CF₃ (OC₂H₅)₅ (CF₂)₂Si (CH₂)₃ CF₃ (OC₂H₅)₇ C₆H₆Si (CF₂)₃ CF₃ (OC₂H₅)₉ (CF₂)₂Si (CH₂)₃ CF₃ (OCH₃)₅ (CF₂)₂Si (CH₂)₃ CF₃ (OCH₃) (CF₂)₇ (CH₂)₂SiCH₃ (OC₂H₅)₂, CF₃ (CF₂)₇ (CH₂)₂SiCH₃ (OCH₃)₂, CF₃ (CF₂)₇ (CH₂)₂Si (CH₃)₂ OC₂H₅, and CF₃ (CF₂)₇ (CH₂)₂Si (CH₃)₂ OCH₃ -- in addition The desirable content of the alkoxysilane surfactant in the manufacture approach of the chemisorption film this invention is 0.1 - 30%.

[0043] Moreover, as a silanol condensation catalyst in the approach of this invention, although a carboxylic-acid metal salt, a carboxylate metal salt, a carboxylic-acid metal salt polymer, a carboxylic-acid metal salt chelate, titanate, or titanate chelates can be used As a silanol condensation catalyst, especially The 1st tin of an acetic acid, a dibutyl tin JIRAU rate, Dibutyl tin JIOKUTETO, dibutyl tin diacetate, a dioctyl tin JIRAU rate, Dioctyl tin JIOKUTETO, dioctyl tin diacetate, the 1st tin of JIOKUTANSAN, Carboxylic-acid metal salts, such as naphthenic-acid lead, naphthenic-acid cobalt, and 2-ethyl hexene iron oxide, Carboxylate metal salts, such as a dioctyl tin BISUOKU dust thioglycolic acid ester salt and a dioctyl tin maleate salt, Carboxylic-acid metal salt polymers, such as a dibutyl tin maleate polymer and a dimethyl tin mercaptopropionic acid salt polymer, Carboxylic-acid metal salt chelates, such as dibutyl tin bis-acetyl acetate and dioctyl tin bis-acetyl laurate, It is more desirable to use titanate chelates, such as titanate, such as tetrabutyl titanate and tetra-nonyl titanate, or screw (acetyl acetonyl) G propyl titanate.

[0044] When using a carboxylic-acid metal salt and carboxylic-acid metal salt chelates especially, the stable chemisorption film was obtained. In addition, the desirable addition of a silanol condensation catalyst is 0.1 - 25% to a surfactant.

[0045] In addition, although it is possible to also use a mineral acid and an organic acid instead of a silanol condensation catalyst if a dealcoholization reaction is only produced from an alkoxy group, it is not desirable like the above that moisture goes into chemisorption liquid. Therefore, the catalyst which can be used is limited to the aforementioned silanol condensation catalyst.

[0046] Furthermore, although it is possible to use the hydrocarbon system solvent or carbon fluoride system solvent which does not contain water, and a silicone system solvent as a nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, it is easy to use that especially whose boiling point is 100-250 degrees C. In addition, an usable thing can mention petroleum naphtha, solvent naphtha, the petroleum ether, petroleum benzine, isoparaffin, normal paraffin, a decalin, industrial gasoline, kerosene, a ligroin, dimethyl silicone, phenyl silicone, alkyl denaturation silicone, polyether silicone, etc. concretely besides the solvent of a petroleum system. Moreover, there are a chlorofluorocarbon system solvent, FURORINATO (3 M company product), AFURUDO (Asahi glass company product), etc. in a carbon fluoride system solvent. In addition, these may be used by the one-sort independent, and if they are mixed well, they may combine two or more sorts.

[0047] Moreover, metals, such as the base material which contains active hydrogen, namely, has a hydroxyl group (-OH) in a front face as a base material which can be used for this invention, for example, aluminum and Cu, and stainless steel, glass, the ceramics, paper, a natural fiber, and other leather and hydrophilic radical material are mentioned. In addition, if it is the matter which does not have a hydroxyl group in a front face like plastics or a synthetic fiber, it is desirable processing or to carry out corona treatment and to introduce a hydrophilic radical by 100W, about 20 minutes in the plasma ambient atmosphere which includes a front face for oxygen beforehand. -COOH which has not only a hydroxyl group (-OH) but active hydrogen as a hydrophilic radical, -CHO, =NH, and -NH₂ etc. -- a functional group etc. is sufficient. But in the case of polyamide resin or polyurethane resin, the imino group (-NH) exists in the front face, and especially since the active hydrogen of this imino group (-NH) and the alkoxy silyl radical (-SiOA) of a chemisorption agent carry out a dealcoholization reaction and form siloxane association (-SiO-), surface treatment is not needed. for example, since many imino groups 12 (active hydrogen is contained) were exposed to the front face as the base material showed at drawing 2 (a) in the case of nylon or polyurethane 11, it was alike by the same approach as a glass plate, and the chemisorption monomolecular film 13 has been formed (drawing 2 (b)).

[0048] (Example 2) The base material 21 which contains active hydrogen on a front face, for example, a stainless plate, was prepared beforehand, and it rinsed and degreased, after alkali detergent etc. may be used and washing

drawing 3 (a)). $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ as a fluoro alkoxysilane system surfactant Next, 5%, n-dibutyl tin diacetate which is a carboxylic-acid metal salt chelate as a silanol condensation catalyst 0.5%, Said stainless plate 21 was immersed for 10 minutes in nitrogen-gas-atmosphere mind, heating the chemisorption liquid which mixed 94.5% for FURORINATO FC-40 (trade name of 3M firm manufacture) as a nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen at 70 degrees C. Then, if said solvent in the adsorption liquid which took out from said adsorption liquid and remained in the substrate front face is evaporated, as shown in drawing 3 (b), the coat 22 of said fluoro alkoxysilane system surfactant including a silanol condensation catalyst will be formed on a base material front face. When adsorption liquid is heated at this time, there is effectiveness which can shorten evaporation time amount of a solvent. Then, when it takes out in atmospheric air and was made to react with the moisture in air at a room temperature, the coat 23 of the shape of polymer film of about 5nm of thickness which carried out covalent bond through direct Si of water-repellent oil repellency was formed in the stainless plate front face (drawing 3 (c)).

[0049] Furthermore, the same approach as an example 1 estimated the water-repellent oil repellency of the chemisorption film formed by doing in this way. A result is shown in Table 1. Also after grinding the front face against the cloth containing water repeatedly 50,000 times and washing it although the contact angle was a little inferior compared with the example 1 in what was processed by the manufacture approach of the chemisorption polymer film of an example 2 so that clearly from Table 1, hydrofuge and oil repellency hardly deteriorated, but the coat with very high endurance was obtained.

[0050] (Example 3) the plastic sheet 31 which consists of acrylic resin first as a base material -- preparing -- a front face -- 300W -- while carrying out plasma treatment about 5 minutes and making the front face of a plastic sheet into clarification, the hydroxyl group 32 (drawing 4 (a)) containing active hydrogen was given to the front face. next, the hexamethoxy disiloxane (OKUTA alkoxy trisiloxane --) which is one of the hexa alkoxy disiloxane the coat same also at a dialkoxy silane, trialkoxysilane, or a tetra-alkoxysilane system surfactant -- it can form -- 1% and FURORINATO FC-40 (the trade name of 3M firms manufacture --) The mixed solution (chemisorption liquid) which contains 98.75% and dibutyl tin JIOKUTETO (silanol condensation catalyst) for the carbon fluoride nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen 0.25% is made. It applied to said plastic sheet 31 front face in the desiccation ambient atmosphere (25% of relative humidity), was left at the room temperature in the desiccation ambient atmosphere for 2 hours, and said plastic sheet 31 front face was made to carry out chemisorption of said hexa alkoxy siloxane. Then, after washing with Freon 113 (the trade name of the Daikin, LTD. manufacture, solvent of a carbon fluoride non-drainage system) and removing an excessive adsorption reagent, when the unreacted alkoxy group which remained was hydrolyzed, the siloxane system inner layer film 33 of the shape of a chemisorption monomolecular film made from the hexamethoxy siloxane which carried out covalent bond through siloxane association has been formed in plastic sheet 31 front face (drawing 4 (b)). Therefore, many hydroxyl groups (active hydrogen is included) have been given to the plastic sheet front face at the old process so that clearly also from drawing 4 (b).

[0051] When the contact angle of the water of the siloxane system film 33 of the shape of an acquired monomolecular film is measured with a conventional method, it is 30 degrees or less, and it was rich in the hydrophilic property. Therefore, if it ended at this process, a base material front face is able to be processed to a hydrophilic property.

[0052] Further $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ as 2nd alkoxysilane system surfactant for said plastic sheet 31 Then, 5%, n-dibutyl tin diacetate which is a carboxylic-acid metal salt as a silanol condensation catalyst 0.1%, It is a room temperature (you may heat, if it is below the boiling point of the solvent of a non-drainage system.) in the ambient atmosphere (30% or less of relative humidity) which made the chemisorption liquid which mixed 94.9% for FURORINATO FC-40 (3 M company make) as a nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and was dried. It was immersed [aforementioned] for plastic sheet 312 hours. Then, when it could take out from said adsorption liquid, and FURORINATO FC-40 was sufficient and having been washed, the outer envelope 34 made in $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)_3$ of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond to the plastic sheet front face through siloxane association as shown in drawing 4 (c) has been formed in high density.

[0053] Furthermore, the same approach as an example 1 estimated the water-repellent oil repellency of the chemisorption single molecule built up film formed by doing in this way. A result is shown in the next table 1. By what was processed by the manufacture approach of the chemisorption film of this example, also after it ground the front face repeatedly and the cloth containing water washed it, hydrofuge and oil repellency hardly deteriorated, but the coat with very high endurance was obtained, so that clearly from Table 1.

[0054] (Example 4) First, the aluminum plate 41 by which alumite processing was carried out was prepared as a base material, and it washed well. (Drawing 5 (a)) Next, the mixed solution (chemisorption liquid) which includes [hexa ethoxy disiloxane] 3% and n-Deccan (nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen) 0.5% for 96.5% and a dioctyl tin BISUOKU dust thioglycolic acid ester salt (silanol condensation catalyst) was made, and it applied to said aluminum plate 41 front face in nitrogen gas, was left at the room temperature in the

desiccation ambient atmosphere for 2 hours, and said aluminum plate 41 front face was made to carry out chemisorption of said hexa ethoxy disiloxane. Then, when the unreacted alkoxy group which remained in the front face was hydrolyzed after chloroform's (solvent's of a non-drainage system) having washed and removing a residual unreacted adsorption reagent, the siloxane system inner layer film 42 of the shape of a chemisorption monomolecular film made from the hexa ethoxy disiloxane which carried out covalent bond through siloxane association has been formed in the alumite front face of the aluminum plate 41 (drawing 5 (b)). Therefore, it is able to be given to an aluminum plate front face through an alumite layer at an old process so that clearly also from drawing 5 (b), much hydroxyl groups, i.e., active hydrogen.

[0055] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ as 2nd fluoro alkoxy silane system surfactant Next, 5%, The dioctyl tin bis-acetyl laurate which is a carboxylic-acid metal salt chelate as a silanol condensation catalyst 1%, The chemisorption liquid which mixed 94% for FURORINATO FC-40 as a nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen was heated at 70 degrees C, and said aluminum plate 41 was immersed for 10 minutes in nitrogen-gas-atmosphere mind. Then, if said solvent in the adsorption liquid which took out from said adsorption liquid and remained in the substrate front face is evaporated, the coat of a fluoro alkoxy silane system surfactant including a silanol condensation catalyst will be formed in a base material front face. When adsorption liquid is heated at this time, there is effectiveness which can end evaporation of a solvent quickly. Then, when the alkoxy group which takes out and remains into atmospheric air was made to react with the moisture in air, the coat 43 of the shape of polymer film of about 7nm of thickness which carried out covalent bond through siloxane association of water-repellent oil repellency was formed in the stainless plate front face (drawing 5 (c)).

[0056] Furthermore, the same approach as an example 1 estimated the water-repellent oil repellency of the chemisorption film formed by doing in this way. A result is shown in the next table 1. By what was processed by the manufacture approach of the chemisorption film of an example 4, also after it ground the front face repeatedly and the cloth containing water washed it, hydrofuge and oil repellency hardly deteriorated, but the coat with very high endurance was obtained, so that clearly from Table 1.

[0057] The base material 51 which contains active hydrogen on a front face, for example, paper, is prepared beforehand. (Example 5) After drying well (drawing 6 (a)), a tetramethoxy disilane as 1st alkoxy silane system surface active agent 0.5%, Said paper 51 was immersed in the chemisorption liquid which mixed 99.4% for AFURUDO as a nonaqueous solvent which does not contain 0.1% and active hydrogen for the tetrabutyl titanate which is titanate as a silanol condensation catalyst for 10 minutes at the room temperature in nitrogen-gas-atmosphere mind. Then, when said solvent in the adsorption liquid which took out from said adsorption liquid and remained in the paper front face was evaporated, the coat of a tetramethoxy silane including a silanol condensation catalyst was formed in the fiber front face of paper. When paper is heated at this time or adsorption liquid is heated, there is effectiveness which can end evaporation of a solvent quickly. Then, when the methoxy group which took out in atmospheric air and remained in the front face was made to hydrolyze, since the hydroxyl group was contained as shown in the fiber front face of paper at drawing 6 (b), the polysiloxane coat 52 of the hydrophilic property of about 4nm of thickness which carried out covalent bond was formed in the fiber front face made from the tetramethoxy silane through SiO_2 .

[0058] Although the contact angle of the water of the siloxane system film 52 of the shape of an acquired polymer was measured with the conventional method, the hydrophilic property was highly impossible for measurement. Therefore, if it ended at this process, a base material front face is able to be processed to a hydrophilic property by giving many hydroxyl groups to a base material front face.

[0059] Further $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ as 2nd alkoxy silane system surfactant on said paper 51 Then, 3%, The chemisorption liquid which mixed 94.9% for hexadecane as a nonaqueous solvent which does not contain 0.1% and active hydrogen for n-dibutyl tin diacetate which is a carboxylic-acid metal salt as a silanol condensation catalyst was applied in nitrogen-gas-atmosphere mind, and it was left at the room temperature for 20 minutes. Then, when chloroform washed well, as shown in drawing 6 (c), the outer envelope 53 made in $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)_3$ of the shape of a chemisorption monomolecular film which carried out covalent bond through polysiloxane association has been formed in the fiber front face of paper by high density.

[0060] Furthermore, the same approach as an example 1 estimated the water-repellent oil repellency of the chemisorption film formed by doing in this way. A result is shown in Table 1. When it ground against the cloth which the base material was paper in what was processed by the manufacture approach of the chemisorption film of an example 5 so that clearly from Table 1, very high hydrofuge oil repellency was obtained since the front face of paper was uneven, but included the front face for water since it was soft 10,000 times repeatedly and having been washed, water-repellent oil repellency deteriorated sharply, and compared with the case of a solid-state, endurance was inferior.

[0061] (Example 6) The alumina plate 61 which is the ceramics as a base material was prepared beforehand, and it rinsed and degreased, after alkali detergent etc. may be used and washing (drawing 7 (a)). Next, at the room temperature, the chemisorption liquid which mixed 94.5% for n-Deccan as 1st alkoxy silane system surface active agent as a nonaqueous solvent which does not contain 0.5% and active hydrogen for n-dibutyl tin

bisacetylacetonate which is a carboxylic-acid metal salt chelate considering hexamethoxy disiloxane as 5% and a silanol condensation catalyst was applied to the front face of said alumina plate 61, and was left for 30 minutes. Then, if said solvent in the adsorption liquid which remained in the substrate front face is evaporated, the coat of hexa ethoxy disiloxane including a silanol condensation catalyst will be formed in a base material front face. When adsorption liquid is heated at this time, there is effectiveness which can end evaporation of a solvent quickly. Then, when the methoxy group which took out in atmospheric air and remained in the front face was made to hydrolyze, the polysiloxane coat 62 of the hydrophilic property of about 5nm of thickness which carried out covalent bond through direct Si was formed in the alumina plate front face (drawing 7 (b)).

[0062] CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₃ which contains a carbon fluoride radical as an alkoxysilane system surfactant Next, 5%, The dioctyl tin bis-acetyl laurate which is a carboxylic-acid metal salt chelate as a silanol condensation catalyst 1%, Said aluminum plate 61 was immersed for 10 minutes in nitrogen-gas-atmosphere mind, heating FURORINATO FC-40 at 70 degrees C in the chemisorption liquid which mixed 94% as a nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen. Then, if said solvent in the adsorption liquid which took out from said adsorption liquid and remained in the substrate front face is evaporated, the coat of a fluoro alkoxysilane system surfactant including a silanol condensation catalyst will be formed in a base material front face. When adsorption liquid is heated at this time, there is effectiveness which can end evaporation of a solvent quickly. Then, when it takes out in atmospheric air and was made to react with the moisture in air, the coat 63 made with the alkoxysilane surfactant of the shape of polymer film of about 6nm of thickness which carried out covalent bond through polysiloxane association of water-repellent oil repellency was formed in the alumina plate front face (drawing 7 (c)).

[0063] Furthermore, the same approach as an example 1 estimated the water-repellent oil repellency of the chemisorption film formed by doing in this way. A result is shown in Table 1. By what was processed by the manufacture approach of the chemisorption film of an example 6, also after it ground the front face repeatedly 50,000 times and the cloth containing water washed it, hydrofuge and oil repellency hardly deteriorated, but the coat with very high endurance was obtained, so that clearly from Table 1.

[0064] (Example 1 of a comparison) Except for di-n-butyl tin diacetate, the same experiment as an example 1 was conducted with the chemisorption liquid of an example 1. A processing result is shown in the 1st table. In addition, when only the matter of an alkoxysilane system was used like this example of a comparison, there was almost no endurance of the coat formed when ground 50,000 times.

[0065] (Example 2 of a comparison) Except for the dioctyl tin BISUOKU dust thioglycolic acid ester ***** dioctyl tin bis-acetyl laurate which is a silanol condensation catalyst, it experimented like the example 4 with the chemisorption liquid of an example 4. A processing result is shown in the 1st table. In addition, most endurance of the coat formed like the example 1 of a comparison could not be found.

[0066]

[Table 1]

	水に対する接触角(°)		油に対する接触角(°)	
	初期値	摩擦試験後	初期値	摩擦試験後
実施例 1	118	116	98	95
実施例 2	113	111	94	93
実施例 3	115	103	93	91
実施例 4	117	115	96	93
実施例 5	145	106	108	83
実施例 6	115	113	95	94
比較例 1	108	48	61	24
比較例 2	105	47	45	16

[0067] Although hydrofuge and oil repellency were held also after it ground the front face repeatedly and the cloth containing water washed it, in the examples 1 and 2 of a comparison, hydrofuge and oil repellency were a little bad, and that of after [most] a torture test was lost what was processed by the manufacture approach of the chemisorption film of this invention, so that clearly from Table 1. This shows that the effectiveness of silanol condensation catalyst addition is greatest.

[0068]

[Effect of the Invention] In the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material

containing active hydrogen according to the approach of said this invention as explained above The nonaqueous solvent which does not contain an alkoxysilane system surfactant and active hydrogen at least, By forming the chemisorption film which the mixed solution including a silanol condensation catalyst was contacted on said base material front face, and carried out covalent bond to said base material front face through siloxane association, hydrochloric acid gas harmful at the time of film manufacture is not generated, but a reaction rate also comes out enough practical and the manufacture approach of a certain chemisorption film can be realized.

[0069] Moreover, according to the chemisorption liquid of said this invention, the manufacture approach of the chemisorption film can be provided with useful chemisorption liquid. The chemisorption film which the mixed solution which includes at least an alkoxysilane system surfactant, the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst was contacted on said base material front face, and carried out covalent bond to said base material front face through siloxane association is manufactured using the approach of this invention. Or it sets to the approach of forming the chemisorption film in the front face of the base material containing active hydrogen. At least A dialkoxy silane, trialkoxysilane, Or the process which forms the inner layer film which consists of siloxane system chemisorption film which the mixed solution including a tetra-alkoxysilane surfactant, the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst was contacted on said base material front face, and carried out covalent bond to said base material front face through siloxane association, Contact the mixed solution which includes at least the 2nd alkoxysilane system surfactant, the nonaqueous solvent which does not contain active hydrogen, and a silanol condensation catalyst on said base material front face, and siloxane association is base material minded [said]. If the chemisorption film of two-layer structure is manufactured including the process which forms the outer envelope which consists of chemisorption film made with said alkoxysilane system surfactant which carried out covalent bond The super-thin film with which the matter which ***** an alkoxy silyl radical at least chemisorbed on the base material front face through Si atom, and was fixed by covalent bond can form in a base material front face safely and easily. That is, there is effectiveness which can form a protective coat efficiently also in plastics, the ceramics, glass, and other various ingredients, without generating hydrochloric acid gas harmful at the time of film manufacture like before.

[0070] Therefore, there is effectiveness which can be applied to the device which needs thermal-resistance [of an electronics product especially electric appliances, an automobile, an industrial device, a mirror a spectacle lens etc.], weatherability, and abrasion resistance super-thin layer coating very easily.

[0071] In addition, in order not to carry out deactivation of the silanol condensation catalyst at this time, it is important to lessen the moisture in a processing ambient atmosphere and adsorption liquid as much as possible.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-337654

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/08	NUH		C 0 8 G 77/08	NUH
B 0 1 J 19/00			B 0 1 J 19/00	K
B 0 5 D 7/24	3 0 2		B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y
C 0 8 G 77/24	NUD		C 0 8 G 77/24	NUD
C 0 9 D 183/08	PMS		C 0 9 D 183/08	PMS

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平7-147851

(22) 出願日 平成7年(1995)6月14日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

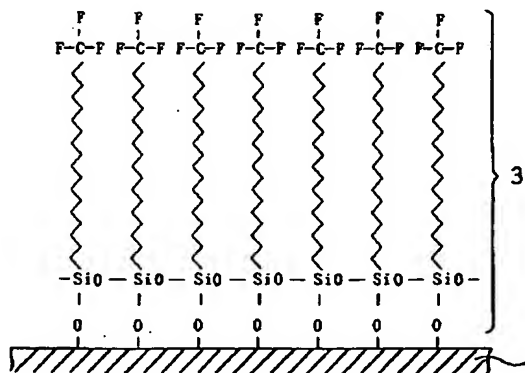
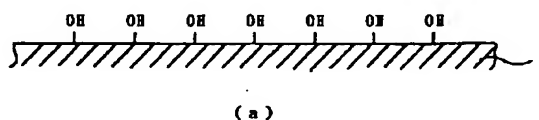
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 化学吸着膜の製造方法及びこれに用いる化学吸着液

(57) 【要約】

【目的】 アルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、基材表面に接触させて表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成することにより、膜製造時に有害な塩酸ガスが発生せず反応速度も実用的に十分である化学吸着方法を提供する。

【構成】 青板ガラス板1をアルコキシシラン系界面活性剤である $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5重量%と、シラノール縮合触媒であるn-ジブチル錫ジアセテートを0.1重量%と、活性水素を含まない非水系溶媒としてn-デカンを94.9重量%とを混合した化学吸着液に乾燥した雰囲気中に浸漬し、その後前記吸着液からガラスを取り出しクロロホルムで良く洗浄した後、空気中の水分と反応させると、ガラス板表面に直接S1を介して共有結合した膜厚約1.5nmの撥水撥油性の化学吸着単分子膜3を1層形成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成することを特徴とする化学吸着膜の製造方法。

【請求項 2】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次いで非水系の溶媒で洗浄することにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した前記界面活性剤分子よりなる単分子膜状の被膜を形成する請求項 1 に記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項 3】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面に前記界面活性剤をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、水と反応させることにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリマー膜状の被膜を形成する請求項 1 に記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項 4】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したシロキサン系化学吸着膜よりなる内層膜を形成し、次いで第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面の内層膜に接触させて、前記内層膜表面にシロキサン結合を介して共有結合した前記第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤分子の化学吸着膜よりなる外層膜を形成することを特徴とする化学吸着膜の製造方法。

【請求項 5】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前

記基材表面に前記シラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次に非水系の溶媒で洗浄することにより基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状のシロキサン系内層膜を形成し、次いで第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面の内層膜に接触させて、前記第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次に非水系の溶媒で洗浄することにより前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状の前記第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤分子の外層膜を形成する請求項 4 に記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項 6】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次に非水系の溶媒で洗浄することにより基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状のシロキサン系内層膜を形成し、次いで第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させて、前記基材表面に前記界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリマー膜状の前記第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤分子の化学吸着膜よりなる外層膜を形成する請求項 4 に記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項 7】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシラン系界面活性剤から選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った界面活性剤分子のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリシロキサン系内層膜を形成し、次いで第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面の内層膜に接触させて前記第 2 のアルコキシシラン系界面活性剤分子をシロキサ

ン結合を介して共有結合させ、次いで非水系の溶媒で洗浄することにより前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子の外層膜を形成する請求項4に記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項8】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシラン系界面活性剤から選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った界面活性剤分子のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリシロキサン系内層膜を形成し、次いで第2のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面の内層膜に接触させて、前記界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面の内層膜表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリマー膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子の化学吸着膜よりなる外層膜を形成する請求項4に記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項9】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したシロキサン系化学吸着膜を形成することを特徴とする化学吸着膜の製造方法。

【請求項10】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次に非水系の溶媒で洗浄することにより基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状のシロキサン系膜を形成することを特徴とする請求項9に記載の化学吸着膜の製造方

法。

【請求項11】 活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシラン系界面活性剤から選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った界面活性剤分子のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリシロキサン系膜を形成することを特徴とする請求項9に記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項12】 シラノール縮合触媒が、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート類から選ばれる少なくとも一つの物質である請求項1～11のいずれかに記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項13】 シラノール縮合触媒が、酢酸第1錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクタン酸第1錫、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチル錫ビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチル錫マレイン酸エステル塩、ジブチル錫マレイン酸塩ポリマー、ジメチル錫メルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチル錫ビスアセチルアセテート、ジオクチル錫ビスアセチルラウレート、テトラブチルチタネート、テトラノニルチタネート及びビス（アセチルアセトニル）ジブチルチタネートから選ばれる少なくとも一つである請求項1～12のいずれかに記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項14】 アルコキシシラン系界面活性剤が、フッ化炭素基を含む請求項1～13のいずれかに記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項15】 フッ化炭素基を含むアルコキシシラン系界面活性剤が、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{R})_m-\text{SiX}_p$ 、 $(\text{OA})_3-$ 、 $(nは0または整数、Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、mは0又は1、XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、Aはアルキル基、pは0、1または2)、または $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_w-\text{SiX}_p$ 、 $(\text{OA})_3-$ 、（ここで、wは整数、XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、Aはアルキル基、pは0、1または2）で表される物質である請求項14に記$

載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項16】 基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革から選ばれる少なくとも一つである請求項1～15のいずれかに記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項17】 プラスチックまたは繊維が、予め表面を酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気中で処理して親水性化したものである請求項16に記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項18】 非水系の溶媒が、水を含まない炭化水素系溶媒またはフッ化炭素系溶媒である請求項1～17のいずれかに記載の化学吸着膜の製造方法。

【請求項19】 アルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を少なくとも含む混合溶液である化学吸着液。

【請求項20】 シラノール縮合触媒が、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート類から選ばれる少なくとも一つの物質である請求項19に記載の化学吸着液。

【請求項21】 シラノール縮合触媒が、酢酸第1錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクタノ酸第1錫、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチル錫ビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチル錫マレイン酸エステル塩、ジブチル錫マレイン酸塩ポリマー、ジメチル錫メルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチル錫ビスアセチルアセテート、ジオクチル錫ビスアセチルラウレート、テトラブチルチタネート、テトラノニルチタネート及びビス（アセチルアセトニル）ジブチルチタネートから選ばれる少なくとも一つである請求項19に記載の化学吸着液。

【請求項22】 アルコキシシラン界面活性剤がフッ化炭素基を含む請求項19、20または21に記載の化学吸着液。

【請求項23】 フッ化炭素基を含むアルコキシシラン界面活性剤が、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{R})_m-\text{SiX}_p(\text{OA})_w$ 、 $(\text{OA})_w$ 、 $(n$ は0または整数、 R はアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、 m は0又は1、 X は H 、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、 A はアルキル基、 p は0、1または2)、または $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_w-\text{SiX}_p(\text{OA})_w$ 、 $(\text{OA})_w$ 、 $(w$ は整数、 X は H 、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、 A はアルキル基、 p は0、1または2)で表される物質である請求項22に記載の化学吸着液。

【請求項24】 非水系の溶媒が、水を含まない炭化水素系溶媒またはフッ化炭素系溶媒である請求項19～23のいずれかに記載の化学吸着液。

【請求項25】 混合溶液の水分率が10ppm以下である請求項1または19に記載の化学吸着膜の製造方法及びこれに用いる化学吸着液。

【請求項26】 混合溶液を100重量%としたとき、アルコキシシラン系界面活性剤の存在量が0.1～30重量%、シラノール縮合触媒の存在量が0.0001～7.5重量%、活性水素を含まない非水系溶媒の存在量が62.5～99.8999重量%の範囲である請求項1または19に記載の化学吸着膜の製造方法及びこれに用いる化学吸着液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面に活性水素を含む基材の表面にシロキサン結合を介して化学吸着膜を形成する製造方法及びこれに用いる化学吸着液に関するものである。さらに詳しくは、アルコキシシラン系界面活性剤と非水系溶媒とシラノール縮合触媒を用いた化学吸着膜の製造方法及びこれに用いる化学吸着液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック、金属、セラミックス、繊維、木材、コンクリート、塗装面などの基材の表面を目的に応じて改質することは、様々な分野で要請されている。

【0003】 一例として高分子をあげると、高分子の表面を改質する方法としては、例えば撥水性・撥油性を付与するために例えば含フッ素シランカップリング剤等をコーティングする方法、潤滑性を付与するためにはワックスをコーティングする方法、親水性を付与するためにはポリビニルアルコールをコーティングする方法、防汚性を付与するためにフロロカーボン系ポリマーの懸濁液をコーティングする方法などのコーティング方法が一般によく知られている。

【0004】 しかしながら従来の方法で得られるコーティング膜は、高分子を含む基体との結合力が弱く、布で表面を拭いたり水での洗浄を繰り返すと、コーティング膜が基体から剥離して表面処理効果がなくなってしまうという課題があった。また、従来のコーティング膜は分子がランダムな方向を向いているため、コーティング膜にピンホールが多く、十分な特性が発揮されないという課題があった。さらに例えば透明性が強く要求される透明プラスチック光学材料等には、フロロカーボン系ポリマーのコーティング膜では透明性に欠如するため使用できないという課題もあった。

【0005】 そこで、耐剥離性が高く、ピンホールフリーでナノメートルオーダーの膜厚、即ち透明性が高く基材表面の光沢や基材の透明性を損なわない化学吸着膜単分

子膜の製造方法が、本発明者らによって複数提案されている（特開平4-132637号公報、特開平4-221630号公報、特開平4-367721号公報等）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の化学吸着単分子膜の製造方法は、クロロシラン系の界面活性剤と基材表面の活性水素との脱塩酸反応で被膜を形成していたため、膜製造時に有害な塩酸ガスが発生するという極めて大きい問題があった。また、アルコキシシラン界面活性剤を脱アルコール反応して分子膜を形成する

ことの試みもあるが、反応速度が遅く膜形成を手軽に行えないという問題があった。また、脱アルコール触媒の使用も考えられるが、単に脱アルコール触媒の添加するだけでは、空気中の水分により界面活性剤が自ら架橋してしまい失活するという問題がある。すなわち、表面処理剤に水が含まれるようになると、基材表面と反応する前に界面活性剤が自ら架橋してしまい、基材表面の固液界面での反応が阻害されて化学吸着膜ができにくくなるという問題がある。

【0007】本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、膜製造時に有害な塩酸ガスが発生せず、反応速度も実用的に十分である化学吸着膜の製造方法及びこれに用いる化学吸着液を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の化学吸着膜の製造方法は、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成することを特徴とする。

【0009】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次いで非水系の溶媒で洗浄することにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した前記界面活性剤分子よりなる単分子膜状の被膜を形成することもできる。この様になると、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した界面活性剤よりなる単分子膜状の被膜を効率良く形成できる。

【0010】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面に前記界面活性剤をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、水と反応させることにより、基材表面に

シロキサン結合を介して共有結合したポリマー膜状の被膜を形成することもできる。この様になると、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した界面活性剤よりなるポリマー膜状の被膜を効率良く形成できる。

【0011】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したシロキサン系化学吸着膜よりなる内層膜を形成し、次いで第2のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面の内層膜に接触させて、前記内層膜表面にシロキサン結合を介して共有結合した前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子の化学吸着膜よりなる外層膜を形成することもできる。この様になると、化学吸着単分子膜状のシロキサン系内層膜と化学吸着単分子膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤でできた外層膜を含む2層構造の化学吸着膜を効率良く製造できる。

【0012】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法に際し、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次に非水系の溶媒で洗浄することにより基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状のシロキサン系内層膜を形成し、次いで第2のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面の内層膜に接触させて、前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次に非水系の溶媒で洗浄することにより前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子の外層膜を形成することもできる。この様になると、化学吸着単分子膜状のシロキサン系内層膜と化学吸着単分子膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤でできた外層膜を含む2層構造の化学吸着膜を効率良く製造できる。

【0013】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシ

シランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次に非水系の溶媒で洗浄することにより基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状のシロキサン系内層膜を形成し、次いで第2のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させて、前記基材表面に前記界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った第2のアルコキシシラン系界面活性剤のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリマー膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子の化学吸着膜よりなる外層膜を形成することが好ましい。この様にする、化学吸着単分子膜状のシロキサン系内層膜とポリマー膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤でできた化学吸着膜よりなる外層膜を含む2層構造の化学吸着膜を効率良く製造できる。

【0014】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシラン系界面活性剤から選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った界面活性剤分子のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリシロキサン系内層膜を形成し、次いで第2のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面の内層膜に接触させて前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次いで非水系の溶媒で洗浄することにより前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子の外層膜を形成することもできる。この様にする、ポリシロキサン系内層膜と化学吸着単分子膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤でできた外層膜を含む2層構造の化学吸着膜を効率良く製造できる。

【0015】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシラン系界面活性剤から選ばれる少なくとも一つのシラ

ン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った界面活性剤分子のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリシロキサン系内層膜を形成し、次いで第2のアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を持たない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面の内層膜に接触させて、前記界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面の内層膜表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリマー膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤分子の化学吸着膜よりなる外層膜を形成することもできる。この様にする、ポリシロキサン系内層膜とポリマー膜状の前記第2のアルコキシシラン系界面活性剤でできた外層膜を含む2層構造の化学吸着膜を効率良く製造できる。

【0016】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したシロキサン系化学吸着膜を形成することもできる。この様にする、親水性に優れたシロキサン系分子膜を効率良く形成できる。

【0017】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランから選ばれる少なくとも一つのシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤分子をシロキサン結合を介して共有結合させ、次に非水系の溶媒で洗浄することにより基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状のシロキサン系膜を形成することもできる。この様にする、親水性に優れたシロキサン系単分子膜を効率良く形成できる。

【0018】また、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、ヘキサアルコキシジシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシラン系界面活性剤から選ばれる少なくとも一つのシラ

シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させ、前記基材表面に前記シラン系界面活性剤をシロキサン結合を介して共有結合させ、前記非水系の溶媒を蒸発させた後、表面に残った界面活性剤分子のアルコキシ基を水と反応させることにより、基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したポリシロキサン系膜を形成することもできる。この様にすると、親水性に優れたポリシロキサン系膜を効率良く形成できる。

【0019】前記方法においては、シラノール縮合触媒が、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート類から選ばれる少なくとも一つの物質であることが好ましい。触媒活性が高いからである。シラノール縮合触媒としては、たとえば酢酸第1錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクタノ酸第1錫、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチル錫ビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチル錫マレイン酸エステル塩、ジブチル錫マレイン酸塩ポリマー、ジメチル錫メルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチル錫ビスアセチルアセテート、ジオクチル錫ビスアセチルラウレート、テトラブチルチタネート、テトラニルチタネート及びビス（アセチルアセトニル）ジブチルチタネートから選ばれる少なくとも一つを用いることができる。

【0020】また前記方法においては、アルコキシシラン界面活性剤が、フッ化炭素基を含むことが好ましい。第2番目の膜（外層膜）にこれを用いると撥水・撥油・防汚性に優れるからである。フッ化炭素基を含むアルコキシシラン界面活性剤としては、たとえば $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{R})_m-\text{SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ 、(nは0または整数、Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、mは0又は1、XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、Aはアルキル基、pは0、1または2)、または $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_w-\text{SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ 、(ここで、wは整数、XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、Aはアルキル基、pは0、1または2)で表される物質を用いることができる。

【0021】また前記方法は、基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革等、多くの種類の材料の一つに適用できる。基材がプラスチックまたは合成繊維の場合は、予め表面を酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気処理して親水性化しておく、高い濃度で分子を共有結合により固定できる。

【0022】また前記方法においては、非水系の溶媒

が、水を含まない炭化水素系溶媒またはフッ化炭素系溶媒であることが好ましい。とくにフッ化炭素系溶媒は毒性が低く扱いやすい。

【0023】次に本発明の化学吸着液は、アルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を少なくとも含む混合溶液からなるものである。もちろん反応を阻害する影響を与えないものであれば任意の成分を添加しても良い。

【0024】前記化学吸着液のシラノール縮合触媒としては、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート類から選ばれる少なくとも一つの物質を含んでいることが好ましい。前記シラノール縮合触媒の例としては、酢酸第1錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクタノ酸第1錫、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチル錫ビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチル錫マレイン酸エステル塩、ジブチル錫マレイン酸塩ポリマー、ジメチル錫メルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチル錫ビスアセチルアセテート、ジオクチル錫ビスアセチルラウレート、テトラブチルチタネート、テトラニルチタネート及びビス（アセチルアセトニル）ジブチルチタネートなどを挙げるができる。

【0025】また前記化学吸着液のアルコキシシラン界面活性剤としては、フッ化炭素基を含むアルコキシシラン界面活性剤を用いるのが好ましい。このフッ化炭素基を含むアルコキシシラン界面活性剤としては、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{R})_m-\text{SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ 、(nは0または整数、Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、mは0又は1、XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、Aはアルキル基、pは0、1または2)、または $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_w-\text{SiX}_p(\text{OA})_{3-p}$ 、(ここで、wは整数、XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、Aはアルキル基、pは0、1または2)で表される物質を挙げるができる。

【0026】また前記化学吸着液の非水系の溶媒としては、水を含まない炭化水素系溶媒またはフッ化炭素系溶媒を用いることができる。前記方法及び吸着液においては、混合溶液の水分率が10ppm以下であることが好ましい。アルコキシシラン界面活性剤とシラノール縮合触媒を安定に保ち、ポットライフを長く保つためである。

【0027】また前記方法及び吸着液においては、混合溶液を100重量%としたとき、アルコキシシラン系界

面活性剤の存在量が0.1~30重量%、シラノール縮合触媒の存在量が0.0001~7.5重量%（前記界面活性剤に対して0.1~25重量%）、活性水素を含まない非水系溶媒の存在量が62.5~99.8999重量%の範囲であることが好ましい。

【0028】

【作用】前記本発明の方法によれば、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成することにより、膜製造時に有害な塩酸ガスが発生せず、反応速度も実用的に十分である化学吸着膜の製造方法を実現できる。

【0029】また前記本発明の化学吸着液によれば、化学吸着膜の製造方法に有用な化学吸着液を提供できる。さらに、化学吸着膜を形成する反応工程前に基材表面をあらかじめヘキサアルコキシシロキサン、オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、またはテトラアルコキシシランで処理するという本発明方法の好ましい構成によれば、基材の表面に高密度にシラノール結合を付与できる作用がある。

【0030】さらにまた、前記構成において、シラノール縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル、またはチタン酸エステルキレート類を用いると酸触媒を用いた場合に比べ格段に反応制御性がよい。

【0031】また、アルコキシシラン界面活性剤にフッ化炭素基を含ませておくと、形成された被膜の撥水撥油性を向上できる。特に、フッ化炭素基を含むアルコキシシラン界面活性剤として、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_m-(\text{R})_n-\text{SiX}_3$ 、 $(\text{OA})_w$ 、 $(n$ は0または整数、 R はアルキル基、ビニル基、エチニル基、アリール基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、 m は0又は1、 X はH、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、 A はアルキル基、 p は0、1または2)、または $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_p-\text{SiX}_3$ 、 $(\text{OA})_w$ 、 $(w$ は整数、 X はH、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、 A はアルキル基、 p は0、1または2)で表される物質を用いるとより高密度な化学吸着膜を製造できる。

【0032】さらにまた、非水系の溶媒として水を含まない炭化水素系溶媒あるいはフッ化炭素系溶媒を用いることにより触媒活性を損なうことなく高密度な化学吸着膜を製造できる作用がある。特に、フッ化炭素系の溶剤は、比熱が小さいため蒸発速度が速くポリマー膜を作成する際好都合である。

【0033】さらに、基材が、プラスチックや合成繊維のような表面に活性水素の含量が少ない場合には、予め表面を酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気中で処理して親水性化しておくという本発明方法の好ましい構成によれば、従来法では比較的困難であった高分子化合物の表面にも好適に本発明方法の高機能性化学吸着膜を形成することが可能になる。

【0034】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。まず、本発明は下記の様な用途に広く適用できるものである。

(a) 基材の例：基材が金属、セラミックス、ガラス、またはプラスチック、木材、石材からなる材料に適用できる。表面は塗料などで塗装されていても良い。

(b) 刃物の例：包丁、鋏、ナイフ、カッター、彫刻刀、剃刀、バリカン、鋸、カンナ、ノミ、錐、千枚通し、バイト、ドリルの刃、ミキサーの刃、ジューサーの刃、製粉機の刃、芝刈り機の刃、パンチ、押切り、ホッチキスの刃、缶切りの刃、または手術用メス等。

(c) 針の例：鍼術用の針、縫い針、ミシン針、畳針、注射針、手術用針、安全ピン等。

(d) 窯業製品の例：陶磁器製、ガラス製、セラミックス製またはほうろうを含む製品等。例えば衛生陶磁器（例えば便器、洗面器、風呂等）、食器（例えば、茶碗、皿、どんぶり、湯呑、コップ、瓶、コーヒー沸かし容器、鍋、すり鉢、カップ等）、花器（水盤、植木鉢、一輪差し等）、水槽（養殖用水槽、鑑賞用水槽等）、化学実験器具（ビーカー、反応容器、試験管、フラスコ、シャーレ、冷却管、攪拌棒、スターラー、乳鉢、バット、注射器）、瓦、タイル、ほうろう製食器、ほうろう製洗面器、ほうろう製鍋。

(e) 鏡の例：手鏡、姿見鏡、浴室用鏡、洗面所用鏡、自動車用鏡（バックミラー、サイドミラー）、ハーフミラー、ショーウィンドー用鏡、デパートの商品売り場の鏡等。

(f) 成形用部材の例：プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロールなど。

(g) 装飾品の例：時計、宝石、真珠、サファイア、ルビー、エメラルド、ガーネット、キャッツアイ、ダイヤモンド、トパーズ、ブラッドストーン、アクアマリン、サードニックス、トルコ石、瑪瑙、大理石、アメジスト、カメオ、オパール、水晶、ガラス、指輪、腕輪、ブローチ、ネクタイピン、イヤリング、ネックレス、貴金属装飾製品、白金、金、銀、銅、アルミ、チタン、錫あるいはそれらの合金やステンレス製、メガネフレーム等。

(h) 食品成形用型の例：ケーキ焼成用型、クッキー焼

成成型、パン焼成成型、チョコレート成形成型、ゼリー成形成型、アイスクリーム成形成型、オープン皿、製氷皿等。

(i) 調理器具の例：鍋、釜、やかん、ポット、フライパン、ホットプレート、焼き物調理用網、油切り、タコ焼きプレート等。

(j) 紙の例：グラビア紙、撥水撥油紙、ポスター紙、高級パンフレット紙等

(k) 樹脂の例：ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、10 ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、アラミド、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ケイ素樹脂、ABS樹脂、メタクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、ポリアセタール、ポリフェレンオキシサイド等

(l) 家庭電化製品の例：テレビジョン、ラジオ、テープレコーダー、オーディオ、CD、冷凍関係機器の冷蔵庫、冷凍庫、エアコン、ジュース、ミキサー、扇風機20 の羽根、照明器具、文字盤、パーマ用ドライヤー等。

(m) スポーツ用品の例：スキー、釣竿、棒高跳び用のボール、ボート、ヨット、ジェットスキー、サーフボード、ゴルフボール、ボーリングのボール、釣糸、魚網、釣り浮き等。

(n) 乗り物部品に適用する例：

(1) ABS樹脂：ランプカバー、インストルメントパネル、内装部品、オートバイのプロテクター

(2) セルローズプラスチック：自動車のマーク、ハンドル

(3) FRP（繊維強化樹脂）：外板バンパー、エンジンカバー

(4) フェノール樹脂：ブレーキ

(5) ポリアセタール：ワイパーギヤ、ガスバルブ、キャブレター部品

(6) ポリアミド：ラジエーターファン

(7) ポリアリレート：方向指示レンズ、計器板レンズ、リレーハウジング

(8) ポリブチレンテレフタレート：リヤエンド、フロントフェンダ

(9) ポリアミノビスマレイミド：エンジン部品、ギヤボックス、ホイール、サスペンションドライブシステム

(10) メタクリル樹脂はランプカバーレンズ、計器板とカバー、センターマーク

(11) ポリプロピレンはバンパー

(12) ポリフェニレンオキシド：ラジエーターグリル、ホイールキャップ

(13) ポリウレタン：バンパー、フェンダー、インストルメントパネル、ファン

(14) 不飽和ポリエステル樹脂：ボディ、燃料タンク、ヒ50

ーターハウジング、計器板

(o) 事務用品の例：万年筆、ボールペン、シャープペンシル、筆入れ、バインダー、机、椅子、本棚、ラック、電話台、物差し、製図用具等。

(p) 建材の例：屋根材、外壁材、内装材。屋根材として窯瓦、スレート瓦、トタン（亜鉛メッキ鉄板）など。外壁材としては木材（加工木材を含む）、モルタル、コンクリート、窯業系サイジング、金属系サイジング、レンガ、石材、プラスチック材料、アルミ等の金属材料など。内装材としては木材（加工木材を含む）、アルミ等の金属材料、プラスチック材料、紙、繊維など。

(q) 石材の例：花コウ岩、大理石、みかげ石等。たとえば建築物、建築材、芸術品、置物、風呂、墓石、記念碑、門柱、石垣、歩道の敷石など。

(r) 楽器および音響機器の例：打楽器、弦楽器、鍵盤楽器、木管楽器、金管楽器などの楽器、およびマイクロホン、スピーカなどの音響機器等。具体的には、ドラム、シンバル、バイオリン、チェロ、ギター、琴、ピアノ、フルート、クラリネット、尺八、ホルンなどの打楽器、弦楽器、鍵盤楽器、木管楽器、金管楽器などの楽器、およびマイクロホン、スピーカ、イヤホンなどの音響機器。

(s) その他、魔法瓶、真空系機器、電力送電用碍子またはスパークプラグ等の撥水撥油防汚効果の高い高耐電圧性絶縁碍子等。

【0035】以下、具体的実施例と模式図を用いて本発明を詳細に説明する。なお以下の実施例においては、とくに記載していない限り％は重量％を意味する。

(実施例1) あらかじめ、活性水素を表面に含む基材、40 例えば青板ガラス板1を準備して、アルカリ洗剤等で良く洗った後水洗して脱脂した（図1(a)）。次に、前記ガラス板1をアルコキシシラン系界面活性剤としてフッ化炭素基を含む $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5％と、シラノール縮合触媒としてカルボン酸金属塩であるn-ジブチル錫ジアセテートを0.1％と、活性水素を含まない非水系溶媒としてn-デカンを94.9％とを混合した化学吸着液に乾燥した雰囲気（相対湿度30％以下）中で室温25℃（ただし、非水系の溶媒の沸点以下なら、加熱しても良い。）で2時間浸漬した。その後、前記吸着液から取り出しクロロホルムで良く洗浄した後空気中の水分と反応させると、図1(b)に示したようにガラス板表面に直接S1を介して共有結合した膜厚約1.5nmの撥水撥油性の化学吸着単分子膜3が1層形成できた。

【0036】さらに、このようにして形成された化学吸着単分子膜の撥水撥油性を接触角を用いて評価した。結果を後にまとめて表1に示す。表1から明らかなように、実施例1の化学吸着単分子膜の製造方法で処理したものでは、表面を水を含んだ布で5万回繰り返し擦って洗浄した後でも、撥水・撥油性はほとんど劣化せず、極

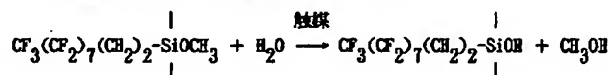
めて耐久性が高い被膜が得られた。

【0037】なお、本発明のように、化学吸着液に触媒を添加しておく、吸着液とガラス板が接触した界面では、アルコキシシラン界面活性剤のアルコキシシラン基(SiOR、ただしRはアルキル基を表すが、本実施*

*例ではメチル基を用いた)とガラス板表面に吸着した水分及び表面の水酸基2(図1(a))とで、下記式(化1~2)に示す反応が進行する。

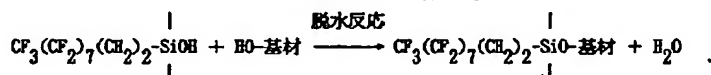
【0038】

【化1】



【0039】

※ ※ 【化2】



【0040】従って、この処理により、ガラス板と吸着液の界面では、少なくともアルコキシシラン界面活性剤がSi原子を介してガラス板表面に共有結合で固定された極めて薄い被膜が形成できる。なお、本発明の方法においては、この反応式から明かなように、水が重要な反応要素であることが解る。すなわち、化学吸着液に水が含まれていると、基材表面と反応する前に界面活性剤が自ら架橋してしまい、固液界面での反応が阻害されて化学吸着膜ができにくくなる。そこで、化学吸着液中の水分は可能な限り少なくしておく必要がある。できれば、10ppm以下が望ましい。次に、非水系の溶剤で、前記反応がほぼ完全に終了した段階でガラス板表面に残っている残余の未反応の化学吸着液を洗浄除去すると、Si原子を介してガラス板表面に共有結合で固定されたアルコキシシラン界面活性剤分子よりなる単分子膜のみが基材ガラス表面に残り、化学吸着単分子膜3が1層形成できる。

【0041】また、上記実施例ではアルコキシシラン界面活性剤として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を用いたが、一般に $\text{SiX}_p(\text{OA})_{4-p}$ (XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、Aはアルキル基、pは0、1、2または3)で表される物質を用いることが可能である。さらに、例えば $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{SiX}_p(\text{OA})_{4-p}$ (nは0または整数、Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、mは0又は1、XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、Aはアルキル基、pは0、1または2)で表される物質を用いると、よりすぐれた撥水撥油性の被膜を形成できるが、これに限定されるものではなく、これ以外にも、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_r-\text{SiX}_p(\text{OA})_{4-p}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{SiX}_p(\text{OA})_{4-p}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_r-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_s-\text{SiX}_p(\text{OA})_{4-p}$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_v-\text{SiX}_p(\text{OA})_{4-p}$ (ここで、好ましい範囲としてrは1~25、sは0~12、tは1~20、uは0~12、vは1~2

0、wは1~25を示す。XはH、アルキル基、アルコキシル基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、Aはアルキル基、pは0、1または2)等が使用可能である。

【0042】より具体的な分子を挙げると、以下のものがある。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 。

なお、この発明の化学吸着膜の製造方法におけるアルコキシシラン界面活性剤の好ましい含有量は、0.1~30%である。

【0043】また、本発明の方法におけるシラノール縮合触媒としては、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル、またはチタン酸エステルキレート類を利用できるが、特に、シラノール縮合触媒として、酢酸第I錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、ジオク

チル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクタンサン第1錫、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄等のカルボン酸金属塩、ジオクチル錫ビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチル錫マレイン酸エステル塩等のカルボン酸エステル金属塩、ジブチル錫マレイン酸塩ポリマー、ジメチル錫メルカプトプロピオン酸塩ポリマー等のカルボン酸金属塩ポリマー、ジブチル錫ビスアセチルアセテート、ジオクチル錫ビスアセチルラウレート等のカルボン酸金属塩キレート、テトラブチルチタネート、テトラノニルチタネート等のチタン酸エステル、またはビス(アセチルアセトニル)ジブチルチタネート等のチタン酸エステルキレート類を用いることがより好ましい。

【0044】特に、カルボン酸金属塩およびカルボン酸金属塩キレート類を用いれば、安定した化学吸着膜が得られた。なお、シラノール縮合触媒の好ましい添加量は、界面活性剤に対して0.1~25%である。

【0045】なお、単にアルコキシ基から脱アルコール反応を生じさせるのであれば、シラノール縮合触媒の代わりに鉱酸や有機酸も用いることが可能であるが、前記の如く化学吸着液に水分が入るのは好ましくない。したがって、利用できる触媒は前記のシラノール縮合触媒に限定される。

【0046】さらに、活性水素を含まない非水系溶媒としては、水を含まない炭化水素系溶媒あるいはフッ化炭素系溶媒やシリコン系溶媒を用いることが可能であるが、特に沸点が100~250℃のものが使用し易い。なお、石油系の溶剤の他に具体的に使用可能なものは、石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン、ジメチルシリコン、フェニルシリコン、アルキル変性シリコン、ポリエーテルシリコン等を挙げることができる。また、フッ化炭素系溶媒には、フロン系溶媒や、フロリナート(3M社製品)、アフルード(旭ガラス社製品)等がある。なお、これらは1種単独で用いても良いし、良く混ざるものなら2種以上を組み合わせてもよい。

【0047】また、本発明に使用できる基材としては、表面に活性水素を含む、即ち水酸基(-OH)を持つ基材、例えばAl、Cu若しくはステンレス等の金属、ガラス、セラミックス、紙、天然繊維、皮革その他親水性基材が挙げられる。なお、プラスチックや合成繊維のような表面に水酸基を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分程度処理若しくはコロナ処理して親水性基を導入するのが好ましい。親水性基としては、水酸基(-OH)に限らず、活性水素を有する-COOH、-CHO、=NH、-NH₂等の官能基等でも良い。もっとも、ポリアミド樹脂やポリウレタン樹脂の場合は、表面にイミノ基

(-NH)が存在しており、このイミノ基(-NH)の活性水素と化学吸着剤のアルコキシシリル基(-SiOR)とが脱アルコール反応し、シロキサン結合(-Si-O-)を形成するのでとくに表面処理を必要としない。たとえば、基材がナイロンやポリウレタン11の場合には、図2(a)に示したように表面にはイミノ基12(活性水素が含まれている)が多く露出しているのがガラス板と同様の方法で化学吸着単分子膜13を形成できた(図2(b))。

【0048】(実施例2)あらかじめ、活性水素を表面に含む基材、例えばステンレス板21を準備して、アルカリ洗剤等で良く洗った後水洗して脱脂した(図3(a))。次に、フルオロアルコキシシラン系界面活性剤としてCF₃(CF₂)₂(CH₂)₂Si(OCH₃)₂を5%と、シラノール縮合触媒としてカルボン酸金属塩キレートであるn-ジブチル錫ビスアセチルアセトネートを0.5%と、活性水素を含まない非水系溶媒としてフロリナートFC-40(3M会社製造の商品名)を94.5%とを混合した化学吸着液を70℃に加熱しながらに前記ステンレス板21を窒素ガス雰囲気中で10分間浸漬した。その後、前記吸着液から取り出し基板表面に残った吸着液中の前記溶媒を蒸発させると図3(b)に示したように基材表面にシラノール縮合触媒を含んだ前記フルオロアルコキシシラン系界面活性剤の被膜22が形成される。このとき吸着液を加熱しておくで溶媒の蒸発時間を短くできる効果がある。その後、大気中に取り出して室温で空気中の水分と反応させると、ステンレス板表面に直接Siを介して共有結合した膜厚約5nmの撥水撥油性のポリマー膜状の被膜23が形成された(図3(c))。

【0049】さらに、このようにして形成された化学吸着膜の撥水撥油性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。表1から明らかなように、実施例2の化学吸着ポリマー膜の製造方法で処理したものでは、実施例1に比べて接触角はやや劣るが、表面を水を含んだ布で5万回繰り返し擦って洗浄した後でも、撥水・撥油性はほとんど劣化せず、極めて耐久性が高い被膜が得られた。

【0050】(実施例3)はじめに、基材として、アクリル樹脂よりなるプラスチック板31を用意し、表面を300W5分程度プラズマ処理して、プラスチック板の表面を清浄にするとともに表面に活性水素を含む水酸基32(図4(a))を付与した。次に、ヘキサアルコキシジシロキサンの一つであるヘキサメトキシジシロキサン(オクタアルコキシトリシロキサン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、またはテトラアルコキシシラン系界面活性剤でも同様の被膜が形成できる)を1%とフロリナートFC-40(3M会社製造の商品名、活性水素を含まないフッ化炭素非水系溶媒)を98.75%とジブチル錫ジオクテート(シラノール縮合触媒)

を0.25%含む混合溶液(化学吸着液)を作り、乾燥雰囲気(相対湿度25%)中で前記プラスチック板31表面に塗布して、乾燥雰囲気中で室温で2時間放置して前記プラスチック板31表面に前記ヘキサアルコキシシロキサンを化学吸着させた。その後、フレオン113(ダイキン社製造の商品名、フッ化炭素非水系の溶媒)で洗浄して余分な吸着試薬を除去した後、残った未反応のアルコキシ基を加水分解するとプラスチック板31表面にシロキサン結合を介して共有結合したヘキサメトキシシロキサンからできた化学吸着単分子膜状のシロキサン系内層膜33を形成できた(図4(b))。従って、図4(b)からも明らかなように、これまでの工程でプラスチック板表面には多数の水酸基(活性水素を含む)を付与できた。

【0051】得られた単分子膜状のシロキサン系膜33の水の接触角を常法により測定すると30°以下であり、親水性に富んでいた。したがってこの工程で終了すれば、基材表面を親水性に処理できたことになる。

【0052】そこで、さらに前記プラスチック板31を第2のアルコキシシラン系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5%と、シラノール縮合触媒としてカルボン酸金属塩であるn-ジブチル錫ジアセテートを0.1%と、活性水素を含まない非水系溶媒としてフロリナートFC-40(3M社製)を94.9%とを混合した化学吸着液を作り、乾燥した雰囲気(相対湿度30%以下)中で室温(非水系の溶媒の沸点以下なら、加熱しても良い。)で前記プラスチック板312時間浸漬した。その後、前記吸着液から取り出しフロリナートFC-40で良く洗浄すると、図4(c)に示したようにプラスチック板表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状の $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)$ でできた外層膜34を高密度に形成できた。

【0053】さらに、このようにして形成された化学吸着単分子累積膜の撥水撥油性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を後の表1に示す。表1から明らかなように、本実施例の化学吸着膜の製造方法で処理したものでは、表面を水を含んだ布で繰り返し擦って洗浄した後でも、撥水・撥油性はほとんど劣化せず、極めて耐久性が高い被膜が得られた。

【0054】(実施例4)はじめに、基材として、アルマイト処理されたアルミ板41を用意し、良く洗浄した。(図5(a))次に、ヘキサエトキシジシロキサンを3%とn-デカン(活性水素を含まない非水系溶媒)を96.5%とジオクチル錫ビスオクチリチオグリコール酸エステル塩(シラノール縮合触媒)を0.5%含む混合溶液(化学吸着液)を作り、窒素ガス中で前記アルミ板41表面に塗布して、乾燥雰囲気中で室温で2時間放置して前記アルミ板41表面に前記ヘキサエトキシジシロキサンを化学吸着させた。その後、クロロホルム

(非水系の溶媒)で洗浄して残余の未反応吸着試薬を除去した後表面に残った未反応のアルコキシ基を加水分解するとアルミ板41のアルマイト表面にシロキサン結合を介して共有結合したヘキサエトキシジシロキサンからできた化学吸着単分子膜状のシロキサン系内層膜42を形成できた(図5(b))。従って、図5(b)からも明らかなように、これまでの工程でアルミ板表面にはアルマイト層を介して多数の水酸基すなわち活性水素を付与できたことになる。

【0055】次に、第2のフルオロアルコキシシラン系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を5%と、シラノール縮合触媒としてカルボン酸金属塩キレートであるジオクチル錫ビスアセチルラウレート1%と、活性水素を含まない非水系溶媒としてフロリナートFC-40を94%とを混合した化学吸着液を70℃に加熱して、前記アルミ板41を窒素ガス雰囲気中で10分間浸漬した。その後、前記吸着液から取り出し基板表面に残った吸着液中の前記溶媒を蒸発させると基材表面にシラノール縮合触媒を含んだフルオロアルコキシシラン系界面活性剤の被膜が形成される。このとき吸着液が加熱されていると溶媒の蒸発を速く終了できる効果がある。その後、大気中に取り出して残っているアルコキシ基を空気中の水分と反応させると、ステンレス板表面にシロキサン結合を介して共有結合した膜厚約7nmの撥水撥油性のポリマー膜状の被膜43が形成された(図5(c))。

【0056】さらに、このようにして形成された化学吸着膜の撥水撥油性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を後の表1に示す。表1から明らかなように、実施例4の化学吸着膜の製造方法で処理したものでは、表面を水を含んだ布で繰り返し擦って洗浄した後でも、撥水・撥油性はほとんど劣化せず、極めて耐久性が高い被膜が得られた。

【0057】(実施例5)あらかじめ、活性水素を表面に含む基材、例えば紙51を準備して、良く乾燥した後(図6(a))、第1のアルコキシシラン系界面活性剤としてテトラメトキシジシランを0.5%と、シラノール縮合触媒としてチタン酸エステルであるテトラブチルチタネートを0.1%と、活性水素を含まない非水系溶媒としてアフルドを99.4%とを混合した化学吸着液に前記紙51を窒素ガス雰囲気中で室温で10分間浸漬した。その後、前記吸着液から取り出し紙表面に残った吸着液中の前記溶媒を蒸発させると紙の繊維表面にシラノール縮合触媒を含んだテトラメトキシシランの被膜が形成された。このとき紙を加熱したり、吸着液を加熱すると溶媒の蒸発を速く終了できる効果がある。その後、大気中に取り出して表面に残ったメトキシ基を加水分解させると、紙の繊維表面には図6(b)に示したように水酸基が含まれているのでSi-Oを介してテトラメトキシシランからできた繊維表面に共有結合した膜厚約

4 nmの親水性のポリシロキサン被膜52が形成された。

【0058】得られたポリマー状のシロキサン系膜52の水の接触角を常法により測定してみたが、親水性が高く測定は不可能であった。したがってこの工程で終了すれば、基材表面に多数の水酸基を付与することで基材表面を親水性に処理できたことになる。

【0059】そこで、さらに前記紙51に第2のアルコキシシラン系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を3%と、シラノール縮合触媒としてカルボン酸金属塩であるn-ジブチル錫ジアセテートを0.1%と、活性水素を含まない非水系溶媒としてヘキサデカンを94.9%とを混合した化学吸着液を窒素雰囲気中で塗布し、室温で20分放置した。その後、クロロホルムで良く洗浄すると、図6(c)に示したように紙の繊維表面にポリシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着単分子膜状の $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)$ でできた外層膜53を高密度で形成できた。

【0060】さらに、このようにして形成された化学吸着膜の撥水撥油性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。表1から明らかなように、実施例5の化学吸着膜の製造方法で処理したものでは、基材が紙であり、紙の表面が凸凹であるため、極めて高い撥水撥油性が得られるが、柔らかいため表面を水を含んだ布で繰り返し1万回擦って洗浄すると、撥水撥油性が大幅に劣化し固体の場合に比べて耐久性は劣っていた。

【0061】(実施例6)あらかじめ、基材としてセラミックスであるアルミナ板61を準備して、アルカリ洗剤等で良く洗った後水洗して脱脂した(図7(a))。次に、第1のアルコキシシラン系界面活性剤としてヘキサメトキシジシロキサンを5%と、シラノール縮合触媒としてカルボン酸金属塩キレートであるn-ジブチル錫ビスアセチルアセトネートを0.5%と、活性水素を含まない非水系溶媒としてn-デカンを94.5%とを混合した化学吸着液を室温で前記アルミナ板61の表面に塗布し、30分放置した。その後、基板表面に残った吸着液中の前記溶媒を蒸発させると基材表面にシラノール縮合触媒を含んだヘキサエトキシジシロキサンの被膜が形成される。このとき吸着液が加熱されていると溶媒の蒸発を速く終了できる効果がある。その後、大気中に取り出して表面に残ったメトキシ基を加水分解させると、アルミナ板表面に直接Siを介して共有結合した膜厚約5 nmの親水性のポリシロキサン被膜62が形成された(図7(b))。

【0062】次にアルコキシシラン系界面活性剤としてフッ化炭素基を含む $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を5%と、シラノール縮合触媒としてカルボン酸金属塩キレートであるジオクチル錫ビスアセチルラウレートを1%と、活性水素を含まない非水系溶媒

としてフッリナートFC-40を94%とを混合した化学吸着液に70℃に加熱しながら前記アルミ板61を窒素ガス雰囲気中で10分間浸漬した。その後、前記吸着液から取り出し基板表面に残った吸着液中の前記溶媒を蒸発させると基材表面にシラノール縮合触媒を含んだフルオロアルコキシシラン系界面活性剤の被膜が形成される。このとき吸着液が加熱されていると溶媒の蒸発を速く終了できる効果がある。その後、大気中に取り出して空気中の水分と反応させると、アルミナ板表面にポリシロキサン結合を介して共有結合した膜厚約6 nmの撥水撥油性のポリマー膜状のアルコキシシラン系界面活性剤でできた被膜63が形成された(図7(c))。

【0063】さらに、このようにして形成された化学吸着膜の撥水撥油性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。表1から明らかなように、実施例6の化学吸着膜の製造方法で処理したものでは、表面を水を含んだ布で5万回繰り返し擦って洗浄した後でも、撥水・撥油性はほとんど劣化せず、極めて耐久性が高い被膜が得られた。

【0064】(比較例1)実施例1の化学吸着液でジ-n-ブチル錫ジアセテートを除き、実施例1と同様の実験をした。処理結果を第1表に示す。なお、本比較例のようにアルコキシシラン系の物質のみを用いた場合には、5万回擦ると形成された被膜の耐久性がほとんど無かった。

【0065】(比較例2)実施例4の化学吸着液でシラノール縮合触媒であるジオクチル錫ビスオクチリチオグリコール酸エステル塩およびジオクチル錫ビスアセチルラウレートを除き、実施例4と同様に実験をした。処理結果を第1表に示す。なお、比較例1と同様に形成された被膜の耐久性はほとんど無かった。

【0066】

【表1】

	水に対する接触角(°)		油に対する接触角(°)	
	初期値	摩擦試験後	初期値	摩擦試験後
実施例1	118	116	98	95
実施例2	113	111	94	93
実施例3	115	103	93	91
実施例4	117	115	96	93
実施例5	145	106	108	83
実施例6	115	113	95	94
比較例1	108	48	61	24
比較例2	105	47	45	16

25

【0067】表1から明らかなように、本発明の化学吸着膜の製造方法で処理したものでは、表面を水を含んだ布で繰り返し擦って洗浄した後でも、撥水・撥油性を保持していたが、比較例1、2では撥水・撥油性がやや悪く、耐久テスト後はほとんどなくなっていた。このことは、シラノール縮合触媒添加の効果が絶大であることを示している。

【0068】

【発明の効果】以上説明した通り、前記本発明の方法によれば、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成することにより、膜製造時に有害な塩酸ガスが発生せず、反応速度も実用的に十分である化学吸着膜の製造方法を実現できる。

【0069】また前記本発明の化学吸着液によれば、化学吸着膜の製造方法に有用な化学吸着液を提供できる。本発明の方法を用いて、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と活性水素を含まない非水系溶媒とシラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させて前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を製造する。あるいは、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法において、少なくともジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、またはテトラアルコキシシラン界面活性剤と活性水素を含まない非水系溶媒とシラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させて前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合したシロキサン系化学吸着膜よりなる内層膜を形成する工程と、少なくとも第2のアルコキシシラン系界面活性剤と活性水素を含まない非水系溶媒とシラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させて前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した前記アルコキシシラン系界面活性剤でできた化学吸着膜よりなる外層膜を形成する工程を含み2層構造の化学吸着膜を製造すれば、少なくともアルコキシシリル基を一個有する物質がSi原子を介して基材表面に化学吸着して共有結合で固定された超薄膜が基材表面に安全にしかも簡単に形成できる。つまり、従来のように膜製造時に有害な塩酸ガスが発生することなく、プラスチック、セラミックス、ガラス、その他各種材料にも、効率よく保護膜を形成できる効果がある。

【0070】したがって、エレクトロニクス製品、特に電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に極めて容易に適用できる効果がある。

【0071】なおこのとき、シラノール縮合触媒を失活

26

させないためには、処理雰囲気及び吸着液中の水分をできるだけ少なくしておくことが肝要である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施例における表面処理工程を説明するためのもので、基材表面を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図2】 本発明の第1の実施例における表面処理工程を説明するためのもので、基材表面を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図3】 本発明の第2の実施例における表面処理工程を説明するためのもので、基材表面を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図4】 本発明の第3の実施例における表面処理工程を説明するためのもので、基材表面を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図5】 本発明の第4の実施例における表面処理工程を説明するためのもので、基材表面を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

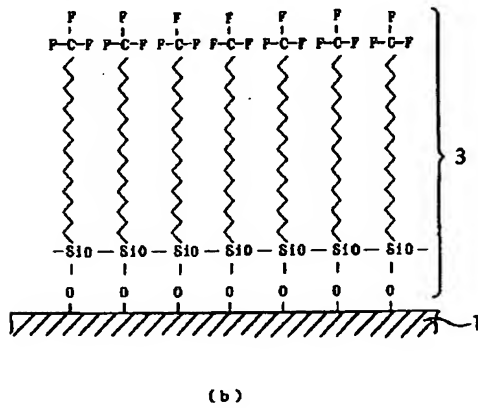
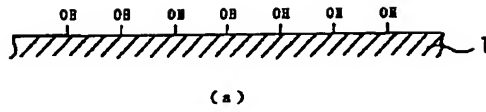
【図6】 本発明の第5の実施例における表面処理工程を説明するためのもので、基材表面を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図7】 本発明の第6の実施例における表面処理工程を説明するためのもので、基材表面を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

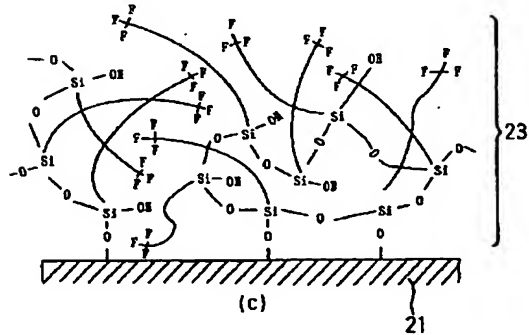
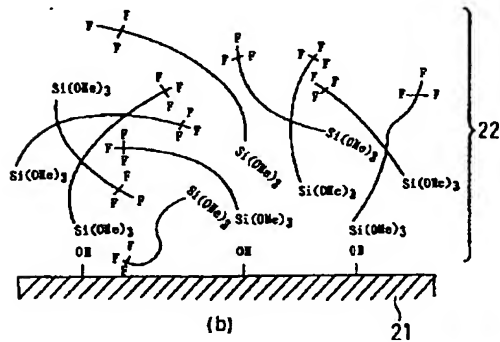
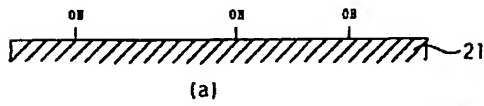
【符号の説明】

- 1 ガラス板
- 2 水酸(OH)基
- 3 化学吸着単分子膜
- 11 ナイロン板
- 12 イミノ基
- 13 化学吸着単分子膜
- 21 ステンレス板
- 22 界面活性剤の被膜
- 23 ポリマー状の被膜
- 31 アクリル板
- 32 水酸基
- 33 シロキサン単分子膜
- 34 フロロシラン系単分子膜
- 41 アルミ板
- 42 シロキサン単分子膜
- 43 フロロシラン系ポリマー膜
- 51 紙の繊維
- 52 ポリシロキサン膜
- 53 フロロシラン系単分子膜
- 61 アルミナ板
- 62 ポリシロキサン膜
- 63 フロロシラン系ポリマー膜

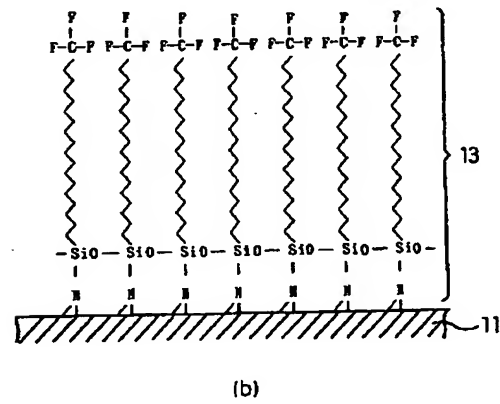
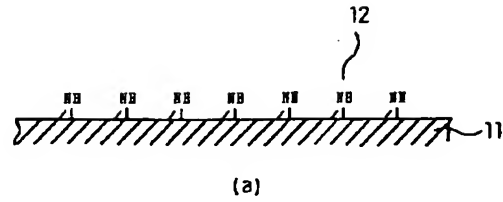
【図1】



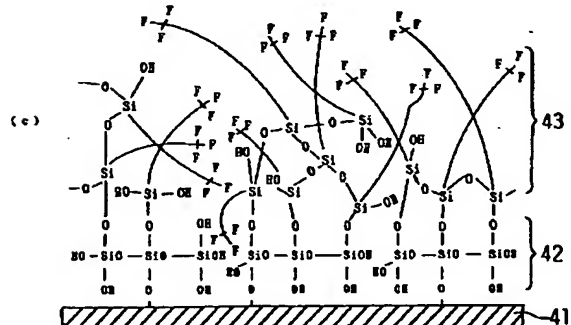
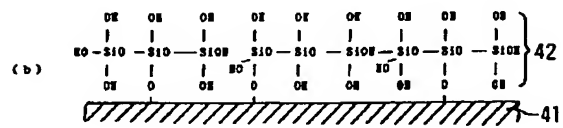
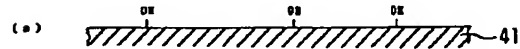
【図3】



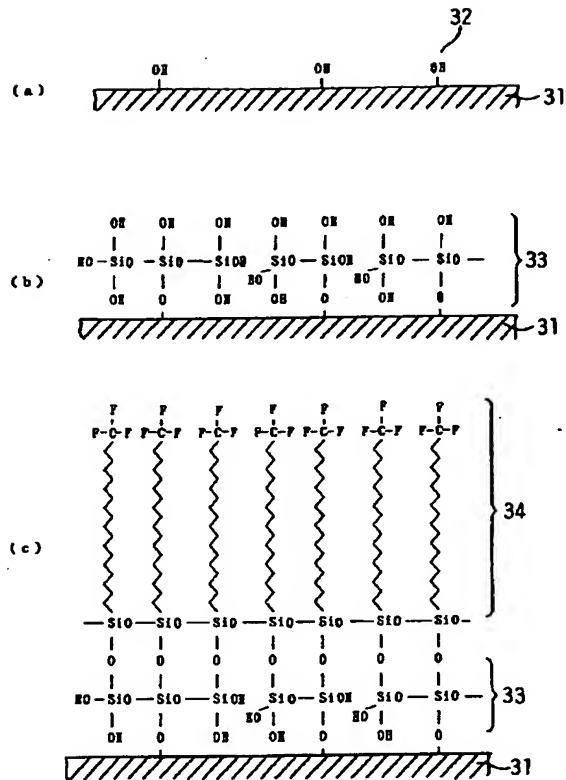
【図2】



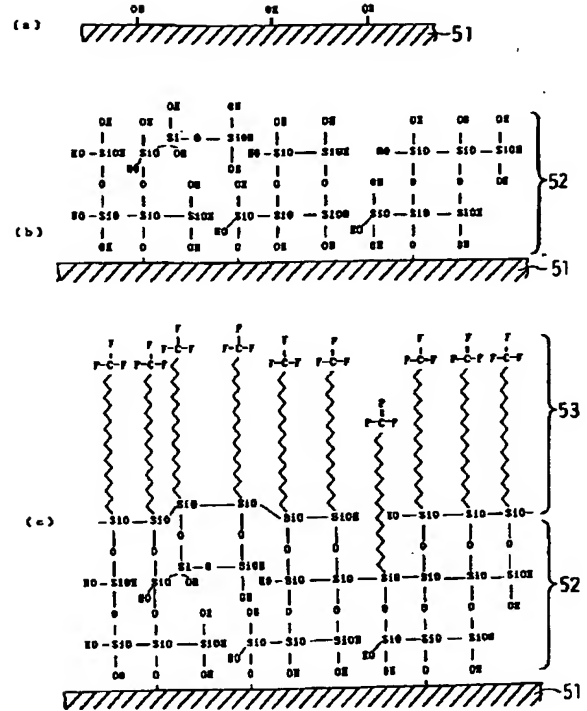
【図5】



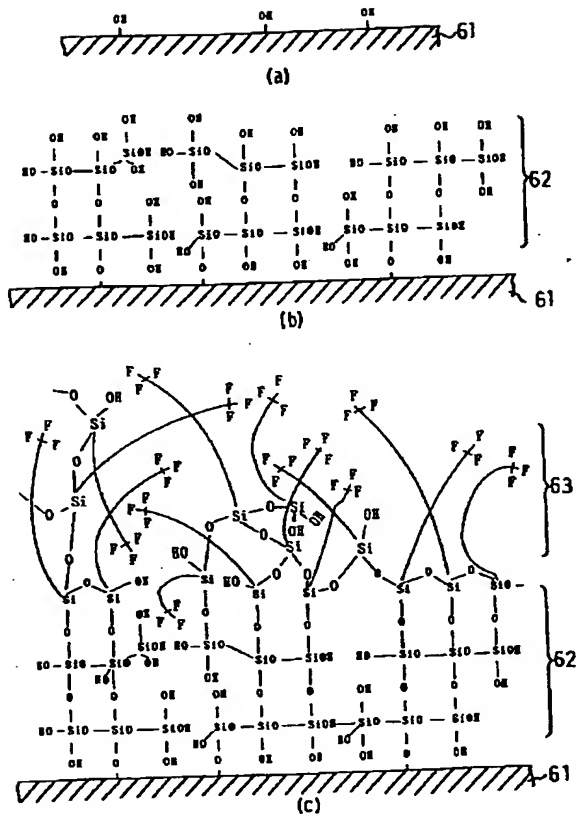
【図4】



【図6】



【図7】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**